ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 DÉCEMBRE 1935.

PRÉSIDENCE DE M. JEAN PERRIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** rappelle la perte que l'Académie a subie depuis la dernière séance ordinaire en la personne de M. **Victor Grignard**, mort à Lyon, le 12 décembre 1935. M. le Président **Dangeard** lui a rendu hommage, lundi dernier, en la séance annuelle de l'Académie.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** adresse ampliation du décret, en date du 10 décembre 1935, qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Charles Pérez** pour occuper, dans la Section d'Anatomie et Zoologie, la place vacante par le décès de M. *Louis Joubin*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Charles Pérez** prend place parmi ses Confrères.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation de quelques composés carbonylés par le nickel et le nickel platiné. Influence d'un alcali.* Note de MM. **Marcel Delépine** et **Alain Horeau**.

Ayant eu à hydrogéner de l'acide pinonique pour le transformer en l'acide-alcool correspondant, avec le nickel obtenu par décomposition de l'alliage Ni-Al à 33 pour 100 de Ni (Nickel Raney, sauf que celui-ci est indiqué par Raney comme étant obtenu avec de l'alliage à 50 pour 100), nous avons vu que l'hydrogénation ne s'effectuait bien que lorsque l'acide était

non seulement saturé par la soude, mais encore lorsqu'il y avait un excès de soude.

Comme l'un de nous a montré que l'acide pinonique, sous l'influence d'un excès d'alcali, se transforme en acide *trans* et que l'interprétation la plus simple de ce phénomène est qu'il y a production transitoire d'une forme énolique ([1]), nous avions pensé que c'était cette forme énolique qui se trouvait ainsi plus facile à hydrogéner. De là l'idée assez naturelle d'hydrogéner diverses cétones à la faveur d'un alcali.

En fait, nous avons obtenu des résultats intéressants dans cette direction en opérant simplement à la température et à la pression ordinaires. Telle cétone qui s'hydrogène assez lentement avec le nickel seul, en milieu alcoolique, fixe l'hydrogène beaucoup plus activement après addition d'alcali. C'est le cas de l'acétone, de la méthyl-éthyl-cétone, de la méthyl-nonyl-cétone, de l'acétophénone, de la diméthо-2-4-phénylhexanone-2, de la cyclohexanone. Par exemple :

a. 10^{g} de méthyl-éthyl-cétone dans 60$^{cm^3}$ d'alcool à 96°, en présence de 5^{g} de nickel, sans alcali, fixent 25$^{cm^3}$ d'hydrogène par minute; avec 0$^{cm^3}$,4 de lessive de soude à 400^{g} au litre, on fixe 100$^{cm^3}$, et la réaction est achevée en 1 heure, s'arrêtant complètement après fixation de H^2.

b. 17^{g} de méthyl-nonyl-cétone dans 60$^{cm^3}$ d'alcool en présence de 5^{g} de nickel sans alcali, fixent au plus 15$^{cm^3}$ d'hydrogène par minute; avec 0$^{cm^3}$,2 de lessive de soude, on fixe 70$^{cm^3}$ pour s'arrêter nettement à la formation de l'alcool secondaire.

c. 20^{g} de cyclohexanone dans 50$^{cm^3}$ d'alcool à 96°, avec 10^{g} de nickel, fixent 15$^{cm^3}$ d'hydrogène par minute sans alcali, puis 140$^{cm^3}$ après addition de 1$^{cm^3}$,5 de lessive de soude. La distillation du produit hydrogéné conduit bien au cyclohexanol.

Il semblait logique d'interpréter cette fixation comme corrélative de l'énolisation, mais nous avons dû renoncer à cette idée sous sa forme simple, car la benzophénone, le benzile, donnent des résultats du même ordre sans qu'on puisse invoquer une énolisation. La benzophénone (28^{g} de cétone, 60$^{cm^3}$ d'alcool, 10^{g} de Ni) fixe, seule, 65$^{cm^3}$ d'hydrogène par minute, pour passer à plus du double avec 0$^{cm^3}$,1 de lessive de soude. Pour le benzile (11^{g}), la fixation d'une première molécule d'hydrogène se fait très rapidement (140$^{cm^3}$ par minute), pour tomber aux environs de 40$^{cm^3}$; à ce moment, 0$^{cm^3}$,5 de soude remonte l'absorption à une moyenne de 180$^{cm^3}$ par

---

([1]) M. Delépine, *Compte rendu du* 60e *Congrès des Sociétés savantes*, Paris, 1927, p. 12.

minute, redonnant ainsi une observation faite à propos de la benzoïne qui, de 100^{cm^3} par minute au début, passe à 200^{cm^3} par adjonction de $0^{cm^3},5$ de lessive de soude.

Pour d'autres cétones à fonction complexe comme l'éther acétylacétique, l'éthyl-acétylacétate d'éthyle, l'acide lévulique, les différences sont également considérables. Par exemple, pour l'éther acétylacétique (13^g et 5^g de Ni), passage de 18^{cm^3} à 100^{cm^3}, par addition de $0^{cm^3},5$ de soude.

Dans d'autres cas, comme l'oxyde de mésityle, la méthylhepténone, la benzylidène-acétone, une première molécule d'hydrogène se fixe très rapidement, la seconde n'entrant en jeu qu'après addition d'alcali. Exemple : méthylhepténone ($26^g + 10^g$Ni) début sans alcali à 150^{cm^3} par minute, pour arriver à 40^{cm^3} et repartir à 180^{cm^3} après addition de $0^{cm^3},5$ de soude; benzylidène-acétone ($15^g + 10^g$Ni), départ à 300^{cm^3}, chute à 25^{cm^3}; nouveau départ à 150^{cm^3} pour $0^{cm^3},5$ de soude. Les aldéhydes : crotonique, benzoïque, salicylique, *p*-oxybenzoïque et des corps tels que le galactose, le lévulose, la diéthylamino-1-pentanone-4, conduisent à des observations comparables aux précédentes.

La présence de l'alcali pour l'augmentation de la vitesse est nécessaire. Dans quelques expériences, nous avons vu que si l'on passait en milieu acide, par addition d'acide acétique, la chute de la vitesse d'absorption était considérable.

L'action favorisante des alcalis dans les hydrogénations a été déjà signalée. C'est ainsi que Carothers et Adams (1), lors des belles expériences faites avec leur oxyde de platine, ont montré que vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque des additions de soude très faibles provoquent une hydrogénation plus rapide, avec toutefois un léger temps d'induction que nous n'avons pas observé avec le nickel. Ils opéraient sous $3^{atm},3$ avec un système d'appareillage approprié. On pourrait aussi citer Cake (2) qui n'observe de fixation d'hydrogène sur le glucose en présence de noir de platine que dans un milieu alcalin. Un brevet de I. G. Farbenindustrie (3) recommande aussi les alcalis pour hydrogéner les sucres avec du nickel sous forte pression, à température élevée (130°), etc.

Kelber (4) s'est servi du nickel en présence d'alcali pour déshalogéner

---

(1) W. H. Carothers et R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1047; 46, 1924, p. 1675.

(2) W. E. Cake, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 859.

(3) Brev. franç., n° 694424 (publié le 3 décembre 1930).

(4) *Ber. chem. Gesells.*, 50, 1917, p. 1868.

des combinaisons organiques par l'hydrogène. La plupart des opérations faites avec le nickel Raney par Adkins et ses collaborateurs ont été effectuées sous pression; dans quelques cas ([1]), l'addition de soude a été envisagée, mais dans un autre esprit.

On peut augmenter encore l'activité du nickel par le platinage. Des expériences on montré que l'on platine efficacement le nickel en suspension dans l'eau et bien agité, simplement en le traitant par une solution étendue d'un chloroplatinate alcalin. Le nickel décompose aussitôt le chlorosel et fixe le platine; une proportion de $0^g,015$ pour 5^g de nickel dans l'hydrogénation de l'éther acétylacétique suffit pour augmenter notablement la vitesse d'absorption de l'hydrogène par rapport au nickel seul et cette vitesse s'accroît encore à son tour en présence de soude. On a eu, par exemple :

	Vitesse/minute.		Vitesse/minute.
Ni seul....................	18^{cm^3}	Ni, Pt....................	22^{cm^3}
Ni + $0^{cm^3},5$ de soude.......	95	Ni, Pt + $0^{cm^3},5$ de soude....	175

En augmentant la quantité de platine progressivement à $0^g,03$, $0^g,12$, $0^g,25$, les vitesses avec la soude ont été respectivement de $175\text{-}180^{cm^3}$, 195^{cm^3} et 195^{cm^3}, c'est-à-dire du même ordre, comme si une couche très mince de platine ne gagnait rien à être renforcée. Dans le cas où l'on a employé $0^g,015$ de platine, celui-ci a presque doublé la vitesse des 5^g de nickel. Pour un gramme utilisé de la même façon, l'augmentation de vitesse eût correspondu à une fixation supplémentaire de 5^l d'hydrogène à la minute. On a donc ainsi une façon très commode de préparer un platine catalytique.

Dans quelques essais, Paal ([2]) et ses collaborateurs ont également platiné ou palladié du nickel, du cobalt, du magnésium, etc.; ils se bornent à constater que dans le cas du palladium, le magnésium, le nickel et le cobalt sont sans influence (anticatalytique); que dans le cas du platine, il en est de même du magnésium et du nickel, alors que d'autres supports suppriment nettement la faculté d'hydrogénation du palladium et du platine.

Nous avons pu vérifier sommairement que le nickel avait son action nettement renforcée par dépôt de palladium, de rhodium et de ruthénium, sans atteindre les effets du platine.

En résumé, par l'adjonction d'alcali, voire même de platine, le nickel

---

([1]) Covert, Conor et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1651.

([2]) C. Paal et A. Karl, *Ber. chem. Gesells.*, 44, 1911, p. 1013; C. Paal et E. Windisch., *Ibid.* 46, 1913, p. 4010.

Raney, permet l'hydrogénation plus aisée des composés carbonylés sous la pression atmosphérique et nous estimons qu'il rendra ainsi service pour la réduction de ces composés. Le détail des expériences sera publié dans un autre Recueil.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Transformation centrifuge d'une lame mince de sulfure de cuivre sous l'influence du cuivre métallique; arrêt de cette transformation par un écartement de 1 Angström.* Note de M. **Henri Devaux**.

On sait qu'une solution de sulfate de cuivre sur laquelle on envoie de l'air chargé d'hydrogène sulfuré se recouvre instantanément d'une lame de sulfure cuivrique CuS.

Cette lame se présente sous l'aspect d'un voile brun clair uniforme, transparent, qui réfléchit fortement la lumière, et est absolument imperméable à H^2S car il ne subit aucun épaississement même si l'action de H^2S est prolongée pendant 45 jours consécutifs (1). L'épaisseur est de 1 à 2.10^{-6} cm et comprend 30 à 60^{mol}. Malgré sa minceur ce voile se conserve sans altération apparente en présence de l'air, ou à sec sur une feuille de papier.

Or, au contact du cuivre métallique ce même voile présente immédiatement une réaction singulière. Il suffit, pour le constater, de laisser tomber sur le voile récemment formé sur une solution de sulfate de cuivre quelques fragments de cuivre coupés dans une lame mince ou dans un fil de ce métal. Ces fragments étant légers restent à la surface, retenus par la lame de CuS, qu'ils dépriment un peu en la plissant à peine.

Aussitôt on voit, au contact du cuivre, le voile changer de couleur et d'éclat : il était brunâtre, il devient bleu d'acier en lumière réfléchie et son éclat est plus fort que celui du reste du voile; au bout de 15 à 20 secondes l'auréole est très visible, elle grandit de plus en plus, son rayon atteint 1^{cm} en quelques minutes et dépasse 10^{cm} au bout de quelques heures. Des plissements rayonnants très fins couronnent l'extérieur de la région ainsi transformée.

L'étude du phénomène a permis d'établir les points suivants :

1° pour qu'il se produise il est nécessaire que les fragments de cuivre touchent la lame de sulfure; le contact avec la solution ne suffit pas;

---

(1) H. Devaux, *Bull. Soc. franç. de Physique*, n° 156, 1921, p. 5.

2° il faut également que la solution cuivrique existe sous le voile; si on la remplace par de l'eau distillée l'action s'arrête complètement; si l'on remplace l'eau par une solution de KCl ou $CaSO^4$ elle reprend à peine puis s'arrête totalement de nouveau;

3° il faut aussi qu'il y ait continuité de la lame de sulfure, une fissure, même très étroite, arrête complètement l'extension de l'auréole bleue;

4° le cuivre ne peut être remplacé par un métal précieux, or ou platine; il peut être remplacé par Fe, Zn, Ni, Al, Sn, parce que ces métaux se recouvrent de cuivre au contact de la solution; c'est ce cuivre qui agit alors;

5° en rendant la propagation parallèle, on constate que, sauf au début, elle est sensiblement proportionnelle à la racine carrée du temps, comme la diffusion des substances, mais avec une constante beaucoup plus grande.

Étude du contact. — L'arrêt absolu du phénomène par une fissure quelconque dans le voile, même très étroite, montre la nécessité de la continuité du voile, c'est-à-dire du contact intime de toutes ses parties. Les expériences suivantes en donnent encore mieux la démonstration :

1° Je produis sur la solution de sulfate de cuivre une lame générale de CuS, puis j'enlève la moitié de cette lame au moyen d'une feuille de papier et je brise le reste en fragments épars qui flottent isolément sur la solution. Une petite lame de cuivre est déposée sur l'un d'eux. Immédiatement la transformation bleue centrifuge s'effectue et bientôt elle a envahi tout le fragment; mais elle ne s'étend pas du tout aux autres. Si à ce moment on amène un fragment non transformé au contact de celui qui est devenu bleu, la transformation s'y propage aussitôt à partir du point de contact.

2° On peut aussi briser le voile général par une vive agitation, en petits fragments, n'ayant que de 1 à 3^{mm}; l'ensemble forme une mosaïque flottante sans consistance. Je pose quelques fragments d'une lame de cuivre métallique sur le même liquide au milieu de la mosaïque. Je constate alors que les fragments de CuS, même les plus voisins, ne subissent aucune modification. Mais dès qu'on resserre la surface de manière à rapprocher les fragments jusqu'à se toucher et à former une couche à peu près continue, la transformation se produit au contact du cuivre et se propage de proche en proche moins vite cependant qu'à travers un voile intact.

3° On peut pousser beaucoup plus loin cette expérience et en faire *une méthode délicate d'observation du contact entre les molécules elles-mêmes.* J'effectue sur la solution de sulfate de cuivre un voile extrêmement léger,

monomoléculaire, au moyen de traces d'H^2S, de manière à obtenir juste le commencement de la rigidité; un tel voile est nettement visible quoique son pouvoir réfléchissant soit faible. Des fragments de cuivre y étant alors déposés, on constate qu'aucune auréole bleue ne se produit, même après une attente prolongée. La surface est alors resserrée avec précaution, et tout à coup des auréoles bleues apparaissent autour de la plupart des fragments de cuivre.

Ce fait prouve que, dans le voile monomoléculaire léger, la rigidité était établie sans vrai contact entre les molécules de CuS, tandis que ce contact est apparu par resserrement. Or j'ai constaté qu'il suffit d'un rapprochement représentant 1/3 à 1/5 de l'étendue totale du voile lâche pour obtenir ce résultat; si les unités de ce voile étaient les molécules de CuS, dont le diamètre est de 3 angströms, le rapprochement n'a été que de 3/3 à 5 = 1 à 3/5 d'Angström.

Mais ceci n'est vrai que si les unités du voile considéré ici sont vraiment les molécules, et non des agrégats de celles-ci. Diverses données permettent de penser que la première hypothèse est la vraie, c'est-à-dire que *dès que les molécules de sulfure de cuivre sont distantes de 3/5 à 1 angström l'action étudiée ici est entièrement supprimée.*

M. MAURICE D'OCAGNE a fait hommage à l'Académie du texte (extrait du numéro du 15 octobre du *Correspondant*) de l'allocution qu'il a prononcée, le 1er octobre dernier, au château de la Champfortière, dans la Sarthe, pour l'inauguration, de caractère, au reste, strictement privé, du petit musée où, dans une annexe du château, ont été groupées toutes les reliques de LAVOISIER restées dans sa famille. Cette installation a été très heureusement réalisée par les soins pieux de Mme Pierre de Chazelles, veuve du petit-fils de Mme Léon de Chazelles dont Mme Lavoisier, sœur de son grand-père, M. Paulze, avait fait sa légataire universelle. Ces inestimables et émouvants souvenirs comprennent un lot important de papiers de l'illustre fondateur de la chimie moderne, toute sa bibliothèque, le plus grand nombre enfin de ses instruments de laboratoire, et notamment les balances dont on sait quel a été le rôle capital en ses immortelles recherches.

En faisant hommage à l'Académie de la brochure publiée par les soins de M. JEAN VIGNAL, directeur du service du *Nivellement général de la France*,

à l'occasion de la célébration du cinquantenaire et de l'inauguration des nouveaux bâtiments de ce service, M. **Maurice d'Ocagne** s'exprime comme suit :

C'est par notre Confrère M. Lallemand que cette présentation devait être faite, la brochure en question contenant l'historique d'une œuvre qui est avant tout la sienne et à laquelle son nom restera indissolublement lié. Malheureusement l'état de santé de notre Confrère le retenant encore loin de nous, il a bien voulu m'inviter à le remplacer en cette circonstance en raison de ce que, pendant 10 ans (de 1891 à 1901), je lui ai été adjoint à la direction du service.

Ce m'est, au reste, l'occasion de rappeler à l'Académie tout ce que M. Lallemand a dépensé de science, d'esprit d'initiative, d'ingéniosité pour mener à bien cette opération géodésique de grande envergure et qui compte, en notre pays, parmi les plus fécondes en résultats, tant théoriques que pratiques, de première importance.

CORRESPONDANCE.

M. **Édouard Imbeaux** prie l'Académie de vouloir bien le compter au nombre des candidats à la place de Membre non résidant vacante par le décès de M. *Charles Flahault*.

M. **James Basset** adresse un Rapport relatif à l'emploi qu'il a fait de la subvention qui lui a été accordée sur la *Fondation Loutreuil* en 1934.

Mlles **Germaine Amoureux**, **Yvette Cauchois** ;

MM. **Marcel Abeloos**, **Marc André**, **Fernand Angel**, **Lucien d'Azambuja**, **Paul Marais de Beauchamp**, **Paul Bertrand**, **Henri Bierry**, **Jacques Boué**, **Henri L. Brugmans**, **Jules Carles**, **Henri Cartan**, **Louis Chauvois**, **Pierre Chevenard**, **Paul Corsin**, **Jean Courbon**, **André Danjon**, **Georges Darmois**, **Jean Delsarte**, **Albert Demolon**, **Léon Dérobert**, **Jacques Dor**, **Paul Dorveaux**, **Georges Durand**, **Pierre Duval**, **René Fabre**, **Jean Fallou**, **Louis Feyler**, **Adrien Foch**, **Maurice Fréchet**, **Robert Gibrat**, **Georges Giraud**, **Louis Glangeaud**, **Marcel Godchot**, **Raoul**

Goudey, Antoine Jullien, Charles Killian, Armand Lambert, Antonin Lanquine, Georges Lecointre, Jean Lecomte, René Ledoux-Lebard, Lucien Leroux, Jean Loiseleur, Auguste Loubière, René Maire, Frère **Marie-Victorin, Jean Mercier, Serge Metalnikov, François Mialaret, Louis Néel, Henri Nouvel, André Paillot, André Patry, Marcel Pauthenier, André Pommelet, Pierre Pruvost, Francis Rathery, Guy Reiss, Michel Salmon, Robert Tournier-Lasserve, Raymond Tremblot, Edmond Vellinger, Jean Villey, Jean Viret, Joseph Volmat, Gérard Waterlot, André Weil, Jean Wyart** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux.

Mme **Gabriel Cusco** adresse également des remercîments.

MM. le Directeur des **Annales du Comité de Physique du Globe des Colonies, Charles Dietsch,** le Général commandant l'**École Polytechnique, Pierre Jolibois, Roger Laporte, Raoul Lecoq, Louis Leprince-Ringuet, Paul Marsais, Joseph Monestier, André Paillot, Rémy Perrier,** le Président de la **Société française des Électriciens, Armand Tapernoux, Félix Trombe, Robert Vuillaume** adressent des remercîments pour les subventions qui leur ont été attribuées pour leurs recherches, leurs publications ou leurs bibliothèques.

THÉORIE DE LA MESURE. — *Sur un théorème de Carathéodory et la mesure dans les espaces topologiques*. Note [1] de M. **Nicolas Bourbaki**, présentée par M. Élie Cartan.

La théorie moderne de la mesure et de l'intégration [2] conduit à donner le nom de *mesure*, dans un ensemble quelconque (qui prend alors le nom d'*espace mesuré*), à toute fonction d'ensemble μE satisfaisant aux axiomes suivants :

I. *A tout ensemble* E *de points de l'espace correspond un nombre* μE *tel que* $0 \leq \mu E \leq +\infty$; *si* E *est vide*, $\mu E = 0$.

II. *Si* E *est contenu dans la réunion d'ensembles* E_ν *en nombre fini ou dénombrable*, *on a*

$$\mu E \leq \sum_\nu \mu E_\nu .$$

(1) Séance du 18 novembre 1935.

(2) Voir, par exemple, S. Saks, *Théorie de l'intégrale* (*Monog. Matem.*, 3, Varsovie, 1933). Cf. de Possel, *C. R. du Séminaire mathématique de M. Julia*, 2, 1934-1935, p. 1-19 et *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 579.

Nous dirons qu'un ensemble E possède la *propriété de Carathéodory* si l'on a, quels que soient $A \subset E$ et $B \subset \complement E$,

$$\mu(A + B) = \mu A + \mu B;$$

et qu'une fonction $f(x)$ à valeurs réelles, définie dans tout l'espace, possède la propriété de Carathéodory si l'ensemble des points où $f(x) > \alpha$ possède la propriété de Carathéodory quel que soit α, ou, autrement dit, si l'on a

$$\mu(A + B) = \mu A + \mu B$$

chaque fois qu'il existe α tel que $f(x) > \alpha$ sur A et $f(x) \leqq \alpha$ sur B [1].

Ces définitions étant posées, je me propose de démontrer le théorème suivant :

Pour que la fonction $f(x)$ possède la propriété de Carathéodory, dans un espace mesuré quelconque, il faut et il suffit que l'on ait

$$\mu(A + B) = \mu A + \mu B$$

pour tout couple d'ensembles A, B *tel que la borne inférieure de* f *sur* A *soit plus grande que la borne supérieure de* f *sur* B.

La condition est évidemment nécessaire. Pour faire voir qu'elle est suffisante, supposons que l'on ait $f(x) > \alpha$ sur A, $f(x) \leqq \alpha$ sur B, et montrons que l'on aura $\mu(A + B) = \mu A + \mu B$. Soit en effet A_n l'ensemble des points de A où $f(x) > \alpha + 1/n$; on a

$$A = A_n + (A_{n+1} - A_n) + (A_{n+2} - A_{n+1}) + \ldots.$$

On aura donc

$$A \supset A'_{n,p} = A_n + \sum_{\nu=1}^{p} (A_{n+2\nu} - A_{n+2\nu-1}).$$

Mais alors, si l'on applique l'hypothèse et qu'on procède par récurrence suivant p, on voit que l'on a

$$\mu A'_{n,p} = \mu A_n + \sum_{\nu=1}^{p} \mu(A_{n+2\nu} - A_{n+2\nu-1});$$

---

(1) C'est Carathéodory qui a mis le premier cette propriété en évidence dans sa théorie de la mesure de Lebesgue (*Vorlesungen über reelle Funktionen*, Leipzig, 1918); dans ce cas en effet, *elle caractérise les ensembles et les fonctions mesurables*. Pour le cas des espaces mesurés quelconques, cf. de Possel, *loc. cit.*.

le second membre est donc $\leq \mu A$ quel que soit p; de sorte que, si nous supposons μA fini (autrement le théorème serait évident), les termes pairs et les termes impairs de la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mu(A_{n+1} - A_n)$$

forment deux séries convergentes : cette série est donc elle-même convergente. Or on a, d'après l'axiome II,

$$\mu A \leq \mu A_n + \sum_{\nu=1}^{\infty} \mu(A_{n+\nu} - A_{n+\nu-1}),$$

et par suite, pour n assez grand, $\mu A \leq \mu A_n + \varepsilon$. Mais on a aussi, par hypothèse, $\mu(A_n + B) = \mu A_n + \mu B$, et par suite

$$\mu(A + B) \geq \mu(A_n + B) = \mu A_n + \mu B \geq \mu A + \mu B - \varepsilon,$$

et $\mu(A + B) \geq \mu A + \mu B$. D'ailleurs, d'après l'axiome II, on a aussi $\mu(A + B) \leq \mu A + \mu B$, d'où le résultat annoncé.

Si maintenant nous appliquons ce théorème à l'ensemble des fonctions continues dans un espace topologique quelconque, nous obtenons le théorème suivant :

Une mesure μE *étant donnée dans un espace topologique, la condition nécessaire et suffisante pour que toutes les fonctions continues possèdent la propriété de Carathéodory est que l'on ait*

$$\mu(A + B) = \mu A + \mu B$$

chaque fois qu'il existe une fonction continue prenant la valeur 1 *sur* A *et la valeur* 0 *sur* B.

D'ailleurs on sait que, dans un espace normal, une telle fonction continue existe lorsque $\overline{A} \cap \overline{B} = 0$ et dans ce cas seulement; si par exemple il s'agit d'un espace métrique, on obtient l'énoncé sous la forme suivante, qui, pour les espaces euclidiens, a déjà été donnée par Carathéodory (*loc. cit.*) :

μE *étant donnée dans un espace métrique, la condition nécessaire et suffisante pour que toutes les fonctions continues possèdent la propriété de Carathéodory est que l'on ait*

$$\mu(A + B) = \mu A + \mu B$$

pour tout couple d'ensembles A, B *à distance positive l'un de l'autre.*

Et d'ailleurs la démonstration ci-dessus n'est que la traduction, en termes abstraits, de celle même de Carathéodory.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les surfaces de Tzitzéica-Wilczynski.*
Note de M. **Maurice De Neve**, présentée par M. Élie Cartan.

M. Tzitzéica a considéré une classe de surfaces S telles que, si k désigne la courbure totale en un point M de S et p la distance du point M à un point fixe, on ait $k/p^4 = \text{const}$.

Il a trouvé que, α et β désignant les paramètres des lignes asymptotiques de S, les coordonnées du point M vérifient les relations

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial^2\theta}{\partial\alpha^2} &= \begin{Bmatrix} 1 & 1 \\ & 1 \end{Bmatrix} \frac{\partial\theta}{\partial\alpha} + \begin{Bmatrix} 1 & 1 \\ & 2 \end{Bmatrix} \frac{\partial\theta}{\partial\beta}, \\ \frac{\partial^2\theta}{\partial\alpha\,\partial\beta} &= k\theta, \\ \frac{\partial^2\theta}{\partial\beta^2} &= \begin{Bmatrix} 2 & 2 \\ & 1 \end{Bmatrix} \frac{\partial\theta}{\partial\alpha} + \begin{Bmatrix} 2 & 2 \\ & 2 \end{Bmatrix} \frac{\partial\theta}{\partial\beta}. \end{aligned} \right.$$

Ces surfaces ont été retrouvées en 1913 par Wilczynski (1). Nous nous proposons d'étudier l'indicatrice de courbure de ces surfaces (2).

De la seconde des relations (1) on conclut que cette classe de surfaces est identique à la classe des surfaces dont les normales affines passent par un point fixe O.

Désignons par c, c', c'' les cosinus directeurs de la normale MN en M à S, et par $-1/\lambda^2$ la courbure totale K de la surface S au point M. Menons par O un rayon vecteur OI parallèle à la droite MN et de longueur égale à $\sqrt{\lambda}$.

Le point I engendre l'indicatrice de courbure (I) de S.

M. Demoulin a démontré que la normale en I à (I), soit IP, est parallèle à la normale affine, de paramètres directeurs $\partial^2 x/\partial\alpha\,\partial\beta$, $\partial^2 y/\partial\alpha\,\partial\beta$, $\partial^2 z/\partial\alpha\,\partial\beta$, en M à S.

Soit N le point où la droite IP rencontre MN.

La figure OMNI est un parallélogramme.

Désignons pour X, Y, Z les coordonnées du point I, et par Γ, Γ', Γ'' les cosinus directeurs de la normale IP; on a, en posant $\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2$,

$$X = c\sqrt{\lambda}, \qquad Y = c'\sqrt{\lambda}, \qquad Z = c''\sqrt{\lambda};$$

$$\Gamma = \frac{x}{\rho}, \qquad \Gamma' = \frac{y}{\rho}, \qquad \Gamma'' = \frac{z}{\rho}.$$

---

(1) *Mathematische Annalen*, 76, 1913, p. 129.

(2) La notion d'indicatrice de courbure est due à M. Demoulin.

Soient encore

$$D\,d\alpha^2 + 2D'\,d\alpha\,d\beta + D''\,d\beta^2 \quad \text{et} \quad \Delta\,d\alpha^2 + 2\Delta'\,d\alpha\,d\beta + \Delta''\,d\beta^2$$

les secondes formes fondamentales de (M) et (I).

On sait que $D = D'' = 0$. Nous allons en première instance montrer que les asymptotiques se correspondent sur les surfaces (M) et (I).

Montrons pour cela que $\Delta = \Delta'' = 0$. On a

$$\Delta = -\,\mathrm{S}\frac{\partial X}{\partial \alpha}\frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha} = -\,\mathrm{S}\frac{\partial}{\partial \alpha}(c\sqrt{\lambda})\frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{x}{\rho}.$$

Si nous remarquons que d'une part x, y, z sont les paramètres directeurs de la normale en I à (I) et

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}(c\sqrt{\lambda}), \quad \frac{\partial}{\partial \alpha}(c'\sqrt{\lambda}), \quad \frac{\partial}{\partial \alpha}(c''\sqrt{\lambda}),$$

ceux de la tangente en I à la ligne (I_α), et que d'autre part on a

$$-D = \mathrm{S}\frac{\partial x}{\partial \alpha}\frac{\partial c}{\partial \alpha} = 0\,;$$

on conclut que $\Delta = 0$.

On montre de même que $\Delta'' = 0$. On voit en outre que les tangentes aux lignes (M_α) et (I_α) en M et I sont orthogonales dans l'espace, et ne peuvent se rencontrer. Il en est de même des tangentes aux lignes (M_β) et (I_β).

Il est important de remarquer que l'indicatrice (I) est également une surface de Tzitzéica; en effet, on a, d'après les formules de Lelieuvre,

$$\frac{\partial^2}{\partial \alpha\,\partial \beta}(c\sqrt{\lambda}) = M(c\sqrt{\lambda}).$$

On démontre aisément que l'indicatrice de courbure de la surface (I) est une surface homothétique à S.

Ceci est un cas particulier du théorème suivant :

Soit une surface quelconque S, *lieu d'un point variable* M; *et* O *un point fixe de l'espace. Sur le rayon vecteur* OM *portons une longueur* OM′ *telle qu'en* M′ *la normale à la surface* (M′) *soit parallèle à la normale en* M *à* S. *Alors* (M′) *est homothétique de* M, *le centre étant le point* O.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certaines déformations des surfaces.* Note [1] de M. **Paul Delens**, présentée par M. Élie Cartan.

1. En géométrie euclidienne, les formes fondamentales d'une surface

(1) $$F = 2f\,du\,dv = ds^2, \quad \Phi = l\,du^2 + 2m\,du\,dv + n\,dv^2,$$

sont soumises aux conditions d'intégrabilité

(2) $$l_2 = f\left(\frac{m}{f}\right)_1, \quad n_1 = f\left(\frac{m}{f}\right)_2, \quad ln = m^2 + f(\log f)_{12}.$$

En géométrie centro-affine, les formes fondamentales d'une surface sont

(1*) $$F^* = 2f\,du\,dv, \quad \Phi^* = l\,du^3 + 2\,dm\,du\,dv + n\,dv^3 \quad [2]$$

(avec nouvelles significations de u, v, f, l, m, n), et les conditions d'intégrabilité

(2*) $$l_2 = f^2\left(\frac{m_1}{f}\right)_1, \quad n_1 = f^2\left(\frac{m_2}{f}\right)_2, \quad ln = f^2\{m_1 m_2 + f - (\log f)_{12}\}$$

et $m_{12} = m_{21}$. Le problème (P^*) de la recherche des surfaces définies par F^* et dm [selon (1*)] est incomplètement posé par M. E. Salkowski (*loc. cit.*, p. 133); on peut le rapprocher du problème (P) de Bonnet : détermination des surfaces isométriques ayant, aux points correspondants, mêmes courbures moyenne et principale

(3) $$H = \frac{m}{f}, \quad K = -\frac{1}{f}(\log f)_{12} \quad \text{[selon (1)].}$$

Soient, pour (P) et (P^*), L, N, M les seconds membres des équations (2) ou (2*). Pour déterminer, dans les deux cas, l et n (donc Φ ou Φ^*) à partir de F ou F^*, et $m(u, v)$, posons en général $l = pq$, $n = p/q$. Il s'ensuit $p^2 = M$ et pour q l'équation aux différentielles totales de Riccati

(4) $$dq = \frac{L}{p}dv + \{(\log p)_1\,du - (\log p)_2\,dv\}\,q - \frac{N}{p}du\,q^2,$$

---

[1] Séance du 9 décembre 1935.

[2] Cf. P. Delens, *Act. scient. et ind.*, 80, Paris, 1934, où l'on remplacera, dans la formule (60) et les trois précédentes, n par $n-1$; O. Mayer, *Ann. sc. Un. de Jassy*, 21, 1934, fasc. 1-4, p. 1-77; E. Salkowski, *Affine Differentialgeometrie*, Berlin et Leipzig, 1934.

avec la condition d'intégrabilité

$$(5)\qquad p\left(\frac{L}{M}\right)_1 - \left\{(\log M)_{12} - 2\frac{LN}{M}\right\} q + p\left(\frac{N}{M}\right)_2 q^2 = 0.$$

De même que (P), (P*) *n'admet en général aucune solution*. L'intégrabilité partielle de (4) conduirait à une ou deux solutions. L'intégrabilité complète de (4) donne, pour chaque problème, une suite de ∞^1 surfaces (réelles ou imaginaires) répondant à la question. Laissant de côté les cas particuliers [bien connus pour (P)], les conditions d'intégrabilité complète permettent *en général* de poser, par changement de paramètres,

$$(6)\qquad L = N = M, \qquad (\log M)_{12} = 2M, \qquad \text{d'où} \quad M = \frac{U'V'}{(U+V)^2};$$

$$(7)\qquad l = \frac{U'(V-t)}{(U+V)(U+t)}, \qquad n = \frac{V'(U+t)}{(U+V)(V-t)}, \qquad q^2 = \left(\frac{V-t}{U+t}\right)^2 \frac{U'}{V'}.$$

2. A part les cas particuliers, la suite de l'étude de (P*) est difficile. Je m'en tiens désormais à (P). Il reste à déterminer f et m, ou f et H. Les deux premières équations (2) donnent $H_1 = H_2$, H fonction arbitraire de $\omega = u + v$. Par la dernière équation (2) on obtient

$$(8)\qquad 2M\frac{H^2 + 2H'}{H'} = \left\{\frac{(H^2 + 2H')'}{H'}\right\}'.$$

Pour $H^2 + 2H' = 0$, $H = 2/\omega$, etc., solution connue.
Pour $H^2 + 2H' \neq 0$, M est fonction de ω, d'où

$$(9)\quad M = \frac{k^2}{\sin^2 k\omega} \quad \left(\text{ou } \frac{\overline{k}^2}{\text{sh}^2 \overline{k}\omega}\right), \qquad U = \frac{\text{tang}\, ku}{k}, \qquad V = \frac{\text{tang}\, kv}{k} \quad (\text{d'où } l \text{ et } n).$$

L'équation (8), déterminant H, qui peut alors s'écrire aussi

$$(10)\qquad \left(\log\frac{H'}{M}\right)'' = M\frac{H^2}{H'} - H',$$

n'a pas été intégrée; Hazzidakis [1] en a donné l'intégrale première

$$(11)\qquad \frac{1}{2}\left(\log\frac{H'}{M}\right)'^2 = H(\log M)' - M\frac{H^2}{H'} - H' + h.$$

3. Ce dernier problème (P') appelle les remarques suivantes : 1° l'inté-

---

[1] *Journ. f. Math.*, **117**, 1897, p. 42-56. Nous avons simplifié ici les calculs de cet auteur.

gration de (10) donnerait pour H, f, m, K des fonctions de ω seul. *Les solutions du problème* (P') *sont les familles de* ∞^1 *surfaces* W (de Weingarten), *isométriques, conservant dans la déformation la relation qui lie leurs courbures principales;* 2° la formule (9) comprend aussi le cas limite $k=0$, $M=1/\omega^2$; 3° l'intégrale première (11) n'est équivalente à (10) que pour $(\log H'/M)'\neq 0$ (ou $K\neq 0$), *sauf cependant pour* $H=C/\omega$ *qui est une intégrale de* (10) : il s'agit d'une famille de ∞^1 surfaces développables. Je n'ai pu terminer les intégrations de (P') que pour $M=1/\omega^2$ et $h=0$ dans (11). Le changement de variable et de fonction

$$(12) \qquad \xi=\omega H, \qquad \eta=\omega^2 H'$$

transforme (10) en l'équation du second ordre

$$(13) \qquad \eta(\eta+\xi)\ddot{\eta}-\xi\dot{\eta}^2+\eta(\eta-\xi)=0 \quad \text{ou} \quad \eta(\eta+\xi)(\ddot{\eta}+1)-\xi(\dot{\eta}^2+2\eta)=0;$$

l'intégrale première $\dot{\eta}^2+2\eta=0$ [soit (11) pour $h=0$] donne

$$(14) \qquad -2\eta=(\xi-c)^2 \quad \text{ou} \quad -2\omega^2 H'=(\omega H-c)^2.$$

Deux solutions particulières en c/ω donnent finalement

$$(15) \qquad H=\frac{1}{\omega}\left(\alpha+\beta\frac{a\omega^{2\alpha}+1}{a\omega^{2\alpha}-1}\right) \quad \text{avec} \quad \beta^2=2\alpha-1=2c+1,$$

puis $f=1/\omega^2H'$, $m=H/\omega^2H'$, $K=H^2-\omega^2H'^2$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration de* $\Delta u(M)=\varphi(M)$. Note [1] de M. **Marcel Brelot**.

1. On donne $\varphi(M)$ continue sur un domaine *quelconque* Ω; on se placera dans l'espace à $n\geqq 2$ dimensions mais pour le langage dans le plan. Avec un laplacien généralisé convenable [2], la continuité de φ suffit pour l'existence sur tout domaine partiel ω où φ est sommable, d'intégrales u d'ailleurs nécessairement de la forme

$$-\frac{1}{2\pi}\iint_\omega \log\frac{1}{PM}\varphi(P)\,d\sigma_P+\text{fonct. harm.}$$

---

[1] Séance du 9 décembre 1935.
[2] Voir *Annales de l'École Normale supérieure*, 48, 1931, p. 159.

Je vais établir l'existence d'intégrales sur *tout* Ω, sans restriction sur φ (sommable *ou non*, d'allure quelconque à la frontière).

2. Prenons Ω *borné*. Soit $\Omega_n \to \Omega$ une suite de domaines emboîtés complètement intérieurs à Ω, obtenus par quadrillage subdivisé. Grâce à la continuité uniforme de φ dans Ω_1 ou $\Omega_n - \Omega_{n-1}$, on pourra dans chacune de ces régions trouver un nombre fini de cercles Γ, extérieurs deux à deux et définir une fonction ψ, constante dans chacun des Γ, nulle en dehors, telle que l'intégrale de $|\varphi - \psi|$ sur la région soit arbitrairement petite. Puis on peut, sans altérer cette dernière propriété, modifier ψ dans chaque Γ en la faisant fonction de la distance au centre et nulle sur le pourtour. D'où une fonction ψ continue dans Ω, nulle à l'extérieur de cercles Γ_i (extérieurs 2 à 2, de centres γ_i sans point limite sur Ω), fonction dans chaque Γ_i de la distance au centre, enfin telle que $\varphi - \psi$ soit sommable sur Ω. Il suffit donc d'établir le théorème d'existence pour ψ.

Alors si u est intégrale, remplaçons-la dans chaque Γ_i, *avec raccord* au pourtour, par la fonction

$$u + \frac{1}{2\pi}\iint_{\Gamma_i} \log\frac{1}{\mathrm{MP}}\,\varphi(\mathrm{P})\,d\sigma_{\mathrm{P}} - \frac{1}{2\pi}\log\frac{1}{\gamma_i \mathrm{M}}\iint_{\Gamma_i}\varphi(\mathrm{P})\,d\sigma.$$

On obtient dans Ω une fonction v partout harmonique sauf aux points γ où il y a les singularités logarithmiques à coefficients $-\frac{1}{2\pi}\iint_{\Gamma_i}\psi\,d\sigma$.

Inversement si l'on peut former une telle fonction v, on en déduira une intégrale u.

Démontrons alors, plus généralement, l'existence d'une fonction harmonique sur Ω sauf en des points donnés γ_i (sans point limite sur Ω) *au voisinage* de chacun desquels elle coïncide, à une fonction harmonique près, avec une fonction Φ_i donnée, harmonique en tout point sauf γ_i.

Le même théorème serait vrai dans le plan complexe pour une fonction analytique uniforme à points singuliers γ_i, avec parties principales données. La démonstration est aisée d'après celles des théorèmes de Runge [1] et Mittag-Leffler [2]. On va la transposer aux fonctions harmoniques.

3. Lemme. — *Soit* M_0 *sur* Ω *borné et* ω *un domaine partiel tel qu'on puisse joindre* M_0 *à la frontière de* Ω *par une ligne polygonale* λ *à distance* > 0 *de* ω.

---

(1) *Acta Mathematica*, 6, 1885, p. 237; Bieberbach, *Lehrbuch der Funktionentheorie*, 1, p. 300.

(2) *Acta Mathematica*, 4, 1884, p. 12; Goursat, *Cours d'Analyse*, 2, p. 155.

Soit Φ_0 une fonction harmonique partout sauf en M_0. On peut trouver une fonction harmonique sur tout Ω et qui sur ω diffère de Φ_0 de moins de ε arbitraire.

On utilisera le long de λ un procédé adapté de la méthode du déplacement des pôles de Runge (*loc. cit.*).

4. Choisissons une suite de domaines emboîtés $\Omega_n \to \Omega$ et complètement intérieurs à Ω borné. On peut faire en sorte que les frontières des Ω_n ne contiennent pas de γ_i et que sur $\Omega_n - \Omega_{n-1}$ les points γ_i (en nombre fini) puissent être joints à la frontière de Ω par une ligne polygonale à distance > 0 de Ω_{n-1}.

On pourra trouver $h_n(M)$ harmonique dans Ω et qui sur Ω_{n-1} diffère de la somme Σ_n des Φ_i relatifs aux γ_i de $\Omega_n - \Omega_{n-1}$, de moins de $1/n^2$ ($h_1 = 0$). Alors en raisonnant comme Mittag-Leffler précité, on voit que la série de terme général $\Sigma_n - h_n$ représente une fonction répondant à la question.

5. Pour passer au cas d'un domaine Ω non borné, il suffira, s'il existe un cercle C extérieur, de faire par rapport à C une transformation d'inversion (ou de Lord Kelvin dans l'espace) et de résoudre un problème analogue pour le nouveau domaine borné. S'il n'existait pas de cercle extérieur, on se ramènerait à ce cas en supprimant de Ω un cercle complètement intérieur et en montrant que la solution du problème pour ce nouveau domaine entraîne celle du problème pour Ω.

6. *Remarque.* — Au lieu de passer à une fonction harmonique avec singularités, on peut traiter directement la question grâce au lemme suivant (qu'on ferait suivre d'un raisonnement du même type Mittag-Leffler) :

Soit ω un domaine partiel obtenu par juxtaposition de carrés d'un quadrillage, tel qu'on puisse en joindre tout point frontière à la frontière de Ω (borné) par une ligne polygonale extérieure à ω. Soit $h(M)$ harmonique dans un domaine où ω est complètement intérieur; *on peut trouver* H harmonique dans Ω et tel que $|H - h| < \varepsilon$ (arbitraire) *dans un ω' donné* complètement intérieur à ω.

Il n'y a qu'à transposer la démonstration du théorème analogue pour les fonctions holomorphes, contenue implicitement dans le Mémoire cité de Runge.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation aux différences mêlées.* Note de M. **L.-B. Robinson**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit donnée l'équation de M. Izumi (¹)

(1) $$w(x) = a(x)\,w[\varpi(x)] + b(x).$$

Tant que

(2) $$|x| < 1, \quad |\varpi(x)| < 1,$$

il existe une série convergente qui vérifie cette équation.

L'auteur de la présente Note a, dans un travail actuellement sous presse, étendu cette conclusion au cas où les conditions (2) sont remplacées par

(2′) $$|x| \leqq 1, \quad |\varpi(x)| \leqq 1.$$

Peut-on augmenter encore le rayon de convergence?

Cela est impossible dans le cas général et, par exemple, l'équation

$$w'(x) = a(x)\,w(x^2),$$

où $a(x)$ est une fonction entière à coefficients positifs, a pour solution une fonction qui ne peut être prolongée en dehors du cercle de rayon 1. Nous nous contenterons, ici, de l'exemple plus particulier encore

$$w'(x) = w(x^2).$$

La solution est

$$w(x) = w_0\left[1 + x + \frac{x^3}{1.3} + \frac{x^7}{1.3.7} + \frac{x^{15}}{1.3.7.15} + \frac{x^{31}}{1.3.7.15.31} + \ldots\right].$$

Les exposants successifs, qui coïncident avec les facteurs des dénominateurs, sont

$$1, \quad 3 = 1 + 2 = 2^2 - 1, \quad 7 = 1 + 2 + 4 = 2^3 - 1,$$
$$15 = 1 + 2 + 4 + 8 = 2^4 - 1, \quad 31 = 1 + 2 + 4 + 8 + 16 = 2^5 - 1, \quad \ldots.$$

Le cercle de convergence de cette série a pour rayon l'unité et, en raison des lacunes qu'elle présente, ce cercle est une coupure essentielle.

(¹) Tohoku, *Math. Journ.*, 36, 1929, p. 10.

THÉORIE DES NOMBRES HYPERCOMPLEXES. — *Sur les nombres de Clifford.* Note de M. **André Mercier**, présentée par M. Élie Cartan.

1. *Une formule d'intégration partielle.* — Partant de la relation

$$(\text{I})\qquad (-1)^{n-1}\int d\mathrm{R}_n\,\nabla\!\rightarrow \mathrm{C} = \oint d\mathrm{R}_{n-1}\,\mathrm{C},$$

que nous avons donnée ailleurs ([1]), nous donnerons la démonstration d'une formule généralisant celle de Stokes, selon la méthode indiquée par MM. Juvet et Schidlof ([2]). C est un champ cliffordien, R_n un domaine de l'espace à n dimensions où C est défini, R_{n-1} sa frontière, $\nabla\!\rightarrow$ un des opérateurs que nous avons définis.

Soit un hyperprisme $\delta\mathrm{R}_n$ de hauteur δx_n et de base

$$\delta b = \Gamma_1\Gamma_2\ldots\Gamma_{n-1}\,\delta x_1\,\delta x_2\ldots\delta x_{n-1},$$

les Γ_i étant les unités des nombres de Clifford. Appliquons (I) à un nombre $\mathfrak{H}\mathrm{C}$, $\mathfrak{H}$ étant un vecteur unitaire le long de l'axe du prisme. Le second membre peut être séparé en deux parties : une intégrale sur les deux bases, une autre sur le sous-espace *latéral* d'élément dl. Posons $dl = dy\,\Gamma_n\,dx_n$, et faisons tendre δx_n vers dx_n. L'équation (I) s'écrit alors

$$\Gamma_n\,dx_n\int_{\text{une base}} db\,\nabla\!\rightarrow \mathfrak{H}\mathrm{C} = \int_{\text{deux bases}} db\,\mathfrak{H}\mathrm{C} + dx_n\oint dy\,\Gamma_n\mathfrak{H}\mathrm{C}.$$

La dernière intégrale est à prendre sur le sous-espace y à $n-2$ dimensions qui limite une des bases. Si $\mathfrak{H}\mathrm{C}$ est la valeur d'une fonction sur une des bases δb_1, sa valeur en un point correspondant de l'autre base δb_2 est $\mathfrak{H}\mathrm{C} + (\partial/\partial x_n)\,\mathfrak{H}\mathrm{C}\,dx_n$. Comme $db_1 = -db_2$, et $\Gamma_n\mathfrak{H} = 1$, on obtient, en divisant par dx_n, et en considérant la limite où $\delta b \rightarrow db$,

$$(2)\qquad \Gamma_n\,db\,\nabla\!\rightarrow \mathfrak{H}\mathrm{C} - db\,\frac{\partial}{\partial x_n}\mathfrak{H}\mathrm{C} = \oint dy\,\mathrm{C}.$$

Imaginons alors un sous-espace ρ_{n-1} où C est défini et de frontière ρ_{n-2}. On peut considérer ρ_{n-1} comme fait d'une infinité de prismes du type considéré plus haut. $\mathfrak{H}$ devient une fonction de points. On intègre (2)

([1]) A. Mercier, *Thèse* et *Arch. des Sc. phys. et nat.*, 17, 1935, p. 305.

([2]) G. Juvet et A. Schidlof, *Bull. Soc. Neuch. Sc. Nat.*, 57, 1932, p. 127.

sur ρ_{n-1}. Si $\partial/\partial h$ désigne la dérivation le long de $\mathfrak{H}$, on obtient

$$(3)\qquad \int \mathfrak{H}\, d\rho_{n-1} \nabla \rightarrow \mathfrak{H} C - \int d\rho_{n-1} \frac{\partial}{\partial h} \mathfrak{H} C = \oint d\rho_{n-2} C.$$

Si C est un vecteur de E_3, on retrouve, comme l'ont montré MM. Juvet et Schidlof, le théorème de Stokes et un théorème connexe. Si ρ_{n-1} est fermé, on a

$$\oint \mathfrak{H}\, d\rho_{n-1} \nabla \rightarrow \mathfrak{H}\, C = \oint d\rho_{n-1} \frac{\partial}{\partial h} \mathfrak{H} C.$$

2. *Propriétés d'une équation différentielle.* — Soit, dans l'espace E_4, l'équation

$$(4)\qquad \nabla \rightarrow C = \alpha C,$$

α étant une constante scalaire. On sait qu'on peut mettre

$$C = I_1 + V_1 + T + \Gamma(V_2 + I_2), \qquad \text{où } \Gamma = \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 \Gamma_4.$$

I_1 et I_2 sont des scalaires, V_1 et V_2 des vecteurs, T un tenseur antisymétrique d'ordre 2. On a alors

$$\nabla \rightarrow C = \operatorname{div} V_1 + \operatorname{grad} I_1 + \operatorname{DIV} T + \operatorname{rot} V_1 - \Gamma \operatorname{rot} V_2 + \Gamma(-\operatorname{grad} I_2 + \max T) - \Gamma \operatorname{div} V_2$$

Par identification, on obtient

$$(5)\qquad \begin{cases} \operatorname{div} V_1 = \alpha I_1, \qquad \operatorname{DIV} T + \operatorname{grad} I_1 = \alpha V_1, \\ \operatorname{rot} V_1 - \Gamma \operatorname{rot} V_2 = \alpha T, \qquad \max T - \operatorname{grad} I_2 = \alpha V_2, \\ \operatorname{div} V_2 = \alpha I_2. \end{cases}$$

Or $\nabla \rightarrow \nabla \rightarrow = \nabla^2$ est un scalaire, donc

$$(6)\qquad \begin{cases} \nabla^2 I_1 = \alpha^2 I_1, \qquad \nabla^2 V_1 = \alpha^2 V_1, \qquad \nabla^2 T = \alpha^2 T, \\ \nabla^2 V_2 = \alpha^2 V_2, \qquad \nabla^2 I_2 = \alpha^2 I_2. \end{cases}$$

Prenons la divergence de la seconde relation (5). Compte tenu de (6), on obtient $\operatorname{div} V_1 = \alpha I_1$. On obtient de même $\operatorname{div} V_2 = \alpha I_2$ à partir de la quatrième. Et si l'on prend le rotationnel de la seconde et de la quatrième, on obtient, en tenant compte d'identités que nous avons démontrées ailleurs (*loc. cit.*) et par une combinaison convenable, la troisième relation (5). Cela montre que les 8 relations

$$(7)\qquad \operatorname{DIV} T + \operatorname{grad} I_1 = \alpha V_1, \qquad \max T - \operatorname{grad} I_2 = \alpha V_2,$$

sont équivalentes aux 16 relations (4). Réciproquement, (4) implique (7).

On a donc ramené les 16 composantes de C à 8 indépendantes. C'est la première propriété que nous signalons.

La seconde est une propriété intégrale du champ C. Tenant compte des identités entre intégrales que nous avons démontrées ailleurs (*loc. cit.*), on obtient, en combinant avec (6),

$$\alpha \int |d\rho| \mathrm{I}_1 = -\oint d\xi \mathrm{V}_1, \qquad \alpha \int |d\rho| \mathrm{I}_2 = \oint d\xi \mathrm{V}_2,$$

où $d\rho$ est l'élément d'hypervolume et $d\xi = \Gamma\, dt$, où τ est l'hypersurface frontière de ρ. On obtient de même

$$\oint d\xi \times \mathrm{V}_1 - \Gamma \oint d\xi \times \mathrm{V}_2 = -\alpha \int |d\rho| \mathrm{T}.$$

Appelant S le survecteur $\mathrm{V}_1 + \Gamma \mathrm{V}_2$, on obtient finalement

$$\oint d\xi \mathrm{S} = -\alpha \int |d\rho| (\mathrm{I}_1 + \Gamma \mathrm{I}_2 + \mathrm{T}), \tag{8}$$

où $d\xi\,\mathrm{S}$ est le produit cliffordien.

Le premier membre de (8) est, dans un sens très large, un *flux* de survecteurs dans E_4.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Moyen mouvement de Pluton déduit des observations.* Note de M. **Henri Roure**, présentée par M. Ernest Esclangon.

La valeur du moyen mouvement de Pluton utilisée jusqu'ici est celle qui a été calculée par M. Zagar [1], valeur osculatrice à la date du 1er avril 1935.

Pour certaines recherches il est nécessaire d'avoir une valeur meilleure et, comme on possède des observations qui s'étendent sur un intervalle de 20 années, représentant un arc d'orbite d'environ 28°, j'ai cherché à déterminer directement le moyen mouvement d'après les observations.

J'ai utilisé les observations suivantes : Heidelberg, 23 janvier 1914; Mont Wilson, 29 décembre 1919; Yerkes, 29 janvier 1921; Yerkes, 6 janvier 1927; Uccle, 11 mars 1934. J'ai calculé les perturbations des coordonnées rectangulaires écliptiques en utilisant comme éléments de départ ceux calculés par M. Zagar; j'ai déduit de ces perturbations

---

[1] *Circulaire de Copenhague*, n° 305, 22 novembre 1930.

celles de la longitude pour les cinq dates choisies et je les ai retranchées des longitudes héliocentriques déduites des longitudes observées. J'ai obtenu ainsi les longitudes héliocentriques elliptiques correspondant aux observations. Au moyen des éléments calculés en tenant compte des perturbations, j'ai calculé, pour chaque date, la longitude moyenne correspondant à la longitude elliptique trouvée. J'ai ensuite fait la différence des longitudes moyennes deux à deux de toutes les manières possibles et divisé ces différences par les intervalles de temps correspondants. J'ai déduit des valeurs obtenues, comme valeur la plus probable, le nombre

$$13'',483,$$

valeur qui, à notre avis, paraît la plus propre à entrer dans les calculs qui pourront être faits sur Pluton.

ASTROPHYSIQUE. — *Le spectre continu du ciel nocturne et la diffusion de la lumière dans l'espace.* Note [1] de M. **Jean Dufay**, présentée par M. Charles Fabry.

1. Les bandes et les raies brillantes du ciel nocturne se détachent sur un spectre continu coupé par les raies sombres de Fraunhofer. On ne peut encore indiquer que d'une manière grossièrement approchée l'importance relative des deux phénomènes.

Dans la région intéressée par les mesures photovisuelles de la brillance, la luminescence de la haute atmosphère se réduit pratiquement à la raie intense 5577 Å et celle-ci produit habituellement, sur plaque orthochromatique, la moitié de l'éclairement provenant du spectre continu dans l'intervalle 5000-5800 Å [2].

Dans la région 3800-5000 Å, intéressée par les mesures photographiques, les bandes d'émission atmosphériques sont très nombreuses, mais bien plus faibles et leur ensemble peut équivaloir à 1/3 du spectre continu [3]. Celui-ci serait donc responsable des 2/3 au moins de la brillance, dans les régions spectrales envisagées [4].

(1) Séance du 9 décembre 1935.

(2) J. Dufay, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 142.

(3) J. Cabannes et J. Dufay, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 278.

(4) Dans l'ultraviolet, au-dessous de 3500 Å et surtout dans le rouge, le spectre continu aurait une importance relative beaucoup moindre.

Or, si l'on compare les résultats des mesures photométriques directes aux dénombrements d'étoiles par magnitudes, on trouve que les étoiles n'expliqueraient guère que 1/5 ou au plus 1/4 de la brillance photographique ou photovisuelle totale ([1]). Les étoiles faibles donneraient bien un spectre du type solaire, car leur indice de couleur globale est voisin de $+0,70$, mais elles ne contribueraient en fait que pour 1/3 environ à la production du spectre continu.

2. L'intensité des raies de Fraunhofer et la faible polarisation liée à la position du Soleil ([2]) confirment l'hypothèse ancienne de la diffusion de la lumière solaire dans un milieu très raréfié, hors de l'atmosphère terrestre. Si la lumière était diffusée par des particules très petites par rapport aux longueurs d'onde (fines poussières solides, molécules, atomes ou électrons libres), répandues dans un volume n'excédant pas celui du système solaire, la polarisation serait plus forte et comparable à celle de la lumière zodiacale. Il faut donc admettre :

ou bien que la lumière solaire est diffusée par de grosses particules, telles que les météorites;

ou bien que les particules, petites par rapport aux longueurs d'onde, occupent dans l'espace un volume si grand que la diffusion de la lumière des étoiles peut devenir aussi importante que celle de la lumière solaire et diminuer beaucoup le taux de la polarisation.

La première hypothèse a déjà été examinée ([3]). Elle repose sur des données malheureusement incertaines, car il est difficile d'évaluer le nombre et les dimensions probables des météorites. Envisageons la seconde.

3. Des observations très diverses ont établi solidement depuis quelques années l'existence d'une couche absorbante relativement mince, au voisinage du plan galactique. Elles ont conduit à des valeurs très concordantes pour le coefficient d'absorption, mais plus grandes pour les radiations violettes que pour les radiations jaunes (environ 0,70 et 0,35 magnitude par kiloparsec). On pense généralement qu'il s'agit d'une diffusion par de petites particules.

Partant du coefficient d'absorption relatif aux mesures photographiques,

---

([1]) Ces chiffres résultent d'une discussion nouvelle, plus complète que les précédentes et qui sera publiée prochainement.

([2]) J. Dufay, *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 331.

([3]) P. Salet, *Comptes rendus*, **152**, 1911, p. 994.

Otto Struve a trouvé que, vu sous une épaisseur de 10000 parsecs, le milieu absorbant prendrait une brillance supérieure à celle du ciel nocturne [1]. Mais j'ai montré qu'on arrivait à des valeurs compatibles avec l'observation, lorsqu'on tenait compte de l'absorption le long des rayons diffusés, négligée par Otto Struve [2]. Si l'on représente par $4\pi B_0$ l'éclairement produit par toutes les étoiles, la brillance due à la diffusion tend, dans un milieu indéfini, vers une limite indépendante du coefficient d'absorption (et par suite, de la longueur d'onde) précisément égale à B_0.

Mais ces calculs ne constituaient encore qu'une très grossière approximation. Dans un milieu très étendu, il peut y avoir lieu de tenir compte des diffusions successives. Supposons, comme on l'a fait souvent pour étudier l'absorption, que la couche diffusante, de densité uniforme et d'épaisseur h, soit comprise entre deux plans parallèles au plan galactique. La brillance $B(z_0, \zeta_0)$, observée en un point de cote z lorsqu'on vise à la latitude galactique $\pi/2 - \zeta_0$, s'écrit

$$B(z_0, \zeta_0) = \text{séc}\,\zeta_0 \int_{z_0}^{h} J(s, \zeta)\, e^{-k(s-z)\,\text{séc}\,\zeta_0}\, ds,$$

expression dans laquelle k est le coefficient d'absorption et $J(s, \zeta)$ l'intensité lumineuse de l'unité de volume. On peut considérer cette dernière comme la somme de deux termes, l'un J_0, supposé constant, provient des étoiles, l'autre des diffusions successives. On trouve alors

$$J(s, \zeta) = J_0 + \frac{3k}{16\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} [1 + (\cos\sigma \cos\zeta + \sin\sigma \sin\zeta \cos\alpha)^2] \,\text{tang}\,\sigma\, d\sigma \times \int_s^h J(t, \sigma)\, e^{-k(t-s)\,\text{séc}\,\sigma}\, dt.$$

La résolution numérique de cette équation permettra de soumettre la théorie de la diffusion galactique à un contrôle plus serré.

---

(1) *Astrophysical Journal*, 77, 1933, p. 153.

(2) Étude de la lumière du fond du ciel nocturne. *Éditions de la Revue d'Optique*, 1934, p. 41.

ASTROPHYSIQUE. — *Diffusion de la lumière dans la galaxie.* Note [1] de M. **Wang Shih Ky**, présentée par M. Charles Fabry.

Nous assimilons la galaxie à un milieu limité par deux plans parallèles distants de h. L'intensité lumineuse de l'unité de volume due aux étoiles est $J_0 = \text{const}$. L'un des plans-parois étant pris pour plan des x, y, si l'on admet que l'intensité lumineuse est, dans chaque direction, $3/2\,R$ (R étant le *rapport de Lord Rayleigh* à 90° du faisceau incident), l'équation intégrale à deux variables donnée par M. Dufay [2] se réduit à une équation de Kundt et Warburg [3] :

$$(1) \qquad \varphi(s) = f(s) + \frac{K}{2}\int_0^h \varphi(t)\,dt \int_1^\infty \frac{e^{-aK|s-t|}}{a}\,da,$$

où k est le coefficient d'absorption et $f(s)$ représente l'intensité lumineuse de l'unité de volume due à la diffusion primaire

$$f(s) = I_1(s) = J_0\left[1 - \frac{1}{2}\int_1^\infty \frac{e^{-aK(h-s)}}{a^2}\,da - \frac{1}{2}\int_1^\infty \frac{e^{-aKs}}{a^2}\,da\right].$$

$\int_0^h \varphi(t)\,N(s, t)\,dt$ représente la somme des intensités lumineuses dues aux diffusions successives, d'ordre supérieur à 1.

Si l'on pose $J(s) = J_0 + I(s)$, l'équation (1) est équivalente à

$$(2) \qquad J(s) = J_0 + \frac{K}{2}\int_0^h J(t)\,dt \int_1^\infty \frac{e^{-aK|s-t|}}{a}\,da.$$

La brillance $B_i(z, \zeta)$ provenant de la diffusion d'ordre i s'écrit

$$B_i(z, \zeta) = J_0 \,\text{séc}\,\zeta \left(\frac{k}{2}\right)^i \int_z^h \Bigg[\underbrace{\int_0^h}_{i}\Bigg]\Bigg[\underbrace{\int_1^\infty}_{i}\Bigg] \times \frac{e^{-ak|s-t_1|-bk|t_1-t_2|-\ldots-lk|t_{n-1}-t|-k(s-z)\,\text{séc}\,\zeta}}{abc\ldots l}\,da\,db\ldots dl\,dt_1\ldots dt_{n-1}\,dt\,ds,$$

B_i est une fonction de J_0/k et de kh. On peut déterminer ces deux constantes, connaissant, en fonction de ζ, l'éclat global de toutes les étoiles contenues dans l'unité d'angle solide. J'ai trouvé, à partir des dénombrements de S. Chapman et P.-J. Melotte [4], $J_0/k = 0{,}0195$ étoiles de magnitude photo-

---

[1] Séance du 9 décembre 1935.

[2] *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1323 ci-dessus.

[3] Kostitzin, *Mémorial des Sciences mathématiques*, fascicule 69, 1935, p. 26.

[4] *Memoirs Royal Astronomical Society*, 60, 1914, p. 1.

graphique 1,0 par degré carré et $kh = 0,8$; à partir des dénombrements de Seares ([1]) et ses collaborateurs, $J_0/k = 0,0271$ et $kh = 0,4$. Ces valeurs de kh sont très vraisemblables, le coefficient d'absorption généralement admis pour les mesures photographiques étant voisin de 6.10^{-4} parsec^{-1}, elles donnent en effet $h = 1300$ et $h = 660$ parsecs.

On pourrait prendre $I_1(t)$ comme première valeur approchée de $\varphi(t)$ pour résoudre (1), mais on améliorera les résultats par la méthode d'approximation de Kostitzin (*loc. cit.*, p. 39), remplaçons le noyau par

$$N_a(s, t) + \frac{k}{2} e^{-k(s-t)},$$

et la fonction $f(s)$ par

$$f_a(s) = J_0 \left[1 - \frac{1}{2} e^{-k(h-s)} - \frac{1}{2} e^{-ks} \right],$$

l'équation (1) devient

$$(1') \qquad \varphi_a(s) = f_a(s) + \int_0^h N_a(s, t)\, \varphi_a(t)\, dt.$$

L'expression du noyau résolvant $R_a(1; s, t)$ est très simple et la solution de (1')

$$\varphi_a(s) = J_0 + \frac{J_0}{kh+2} \left[-s^2 \left(1 + \frac{kh}{2}\right) k^2 + s \left(1 + \frac{kh}{2}\right) k^2 h + \frac{k^2 h^2}{2} - 2 \right]$$

doit traduire assez bien l'allure de $\varphi(s)$. Ceci posé, définissons l'algorithme approché suivant

$$(3) \qquad \varphi_n(s) = \int_0^h N_a(s, t)\, \varphi_n(t) + \int_0^h [N(s, t) - N_a(s, t)]\, \varphi_{n-1}(t)\, dt + f(s).$$

Si l'on suppose connu φ_{n-1}, (3) est une équation intégrale en φ_n dont le noyau est le même que celui de (1'). On a donc

$$(4) \qquad \varphi_n(s) = \Phi[\varphi_{n-1}].$$

La suite $\{\varphi\}$ est convergente. Nous pouvons considérer alors $\varphi_a(s)$ comme première approximation. Mais le deuxième membre de (4) a une expression fort compliquée et incommode pour les applications. Nous nous contenterons de prendre pour valeur approchée de $I_2 + I_3 + \ldots + I_n$ la quantité $\int_0^h R_a(1; s, t) f_a(t)\, dt$ et pour celle de $\varphi(s) = I(s)$

$$I_a(s) = f(s) + \int_0^h R_a(1; s, t) f_a(t)\, dt,$$

([1]) F. H. SEARES, P. J. VAN RHIJN, M. C. JOYNER et M. L. RICHMOND, *Astrophysical Journal*, 62, 1925, p. 320.

J'ai calculé $B_1(h/2, \zeta)$ et $B_a(h/2, \zeta)$ pour $\zeta = 0°$, $30°$, $60°$ et $90°$. Dans le tableau ci-après, les brillances sont exprimées en étoiles de magnitude photographique 1,0 par degré carré, $B_e(h/2, \zeta)$ est la brillance due seulement aux étoiles et $B_a(h/2, \zeta)$ est calculée avec $I_a(s)$.

	$kh = 0,4$.				$kh = 0,8$.			
ζ	0°.	30°.	60°.	90°.	0°.	30°.	60°.	90°.
B_e	0,0049	0,0056	0,0089	0,0271	0,0064	0,0072	0,0107	0,0195
B_1	0,0018	0,0023	0,0031	0,0115	0,0037	0,0039	0,0048	0,0129
B_a	0,0024	0,0025	0,0034	0,0129	0,0046	0,0050	0,0071	0,0142

On voit que la brillance due à la diffusion de la lumière stellaire dans la galaxie peut atteindre la moitié de celle qui provient directement des étoiles.

ASTROPHYSIQUE. — *La photosphère solaire superficielle est-elle une couche de tourbillons cellulaires.* Note de M. **Henri Bénard**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Dès mes premières publications [1] sur les tourbillons cellulaires polygonaux, P. L. Mercanton m'avait signalé leurs analogies frappantes avec les granulations de la photosphère photographiées par J. Janssen.

En fait, c'est H. Deslandres [2] qui a publié le premier une application astronomique précise de ces tourbillons; elle concerne les filaments brillants de la chromosphère supérieure, photographiés en lumière K_3 du calcium ionisé (largeur des polygones $\sim 30000^{km}$). Plus tard, L. d'Azambuja [3] a montré la structure granulée de la couche renversante, avec une largeur des grains $\sim 5000^{km}$, et une épaisseur de quelques centaines de kilomètres seulement. Dans l'hypothèse convective, la structure de ces grains serait donc très *lenticulaire*, avec un rapport de la largeur à l'épaisseur voisin de 10 ou 12 au lieu de 3,28 comme pour mes cellules hexagonales.

J'ai moi-même [4] esquissé une théorie convective du relief de la Lune, en me basant sur l'identité si remarquable de ce relief avec celui de certaines cires de C. Dauzère, dont la solidification est sous la dépendance directe de la circulation tourbillonnaire cellulaire préalable du liquide lentement refroidi.

---

(1) *Rev. gén. Sc.*, **11**, 1900, p. 1261-1271 et 1309-1328 et *Ann. Ch. et Phys.*, 7e série, **23**, 1901, p. 62-144.

(2) *Ann. Obs. Astr. Phys. Paris-Meudon*, **4**, 1re partie, 1909, p. 119.

(3) *Thèse de Doctorat*, 1930.

(4) *Comptes rendus*, **154**, 1912, p. 260.

Enfin Sir G. T. Walker (¹) a proposé une explication convective, inspirée des tourbillons en bandes de P. Idrac, pour les lignes de courant de Hale, observées dans les pénombres des taches solaires sur les spectro-héliogrammes H_α.

A la suite du Mémoire où Rayleigh (²) a fait la théorie des tourbillons cellulaires et des tourbillons en bandes, et montré *qu'à toute échelle*, le rapport de leurs dimensions est le même (savoir 3,28 et 2,00 respectivement), les publications concernant les applications de ces tourbillons à l'atmosphère terrestre se sont multipliées (³).

J'ai repris l'examen des clichés de Janssen, dont la perfection n'a guère été surpassée, en utilisant des diapositives obtenues à Meudon, d'après les originaux, et non les planches sur papier au citrate du Mémoire, assez mal contrastées. Je confirme d'abord, après beaucoup d'autres, la non existence des prétendus *grains de riz;* les granulations, dans la région centrale de la surface solaire, sont polygonales isodiamétriques ou arrondies, à peine légèrement elliptiques. Leur diamètre réel moyen est voisin généralement de 1400^{km} (largeur donnée également par Hansky). Les vitesses absolues du déplacement des contours sont de 8 à 10^{km} par seconde, jusqu'à 30^{km} par seconde. La solidarité des déplacements de certains groupes de grains (*systèmes primaires* de S. Chevalier) est évidente. La planche X de Janssen est la plus belle pour le caractère polygonal et net des grains de certaines plages. Des *rangées* de 6 à 8 cellules consécutives ne sont pas rares : il existe même des plages où trois alignements à 120° l'un de l'autre sont reconnaissables; également des rosaces de six hexagones entourant un septième. Avec une largeur $\sim 1400^{km}$, l'épaisseur serait $\sim 400^{km}$, d'après la valeur du rapport calculée et observée par moi-même. Mais si la forme des cellules est supposée très plate (comme semble l'être celle des éléments des mammato-cumulus dans l'atmosphère), l'épaisseur peut tomber à ~ 200, et même $\sim 100^{km}$. C'est précisément, dans la théorie radiative des étoiles, celle qu'on admet pour la pellicule photosphérique extrême : la partie *fluide* serait donc ainsi identique à celle que le rayonnement interne peut traverser sans trop d'absorption.

Les *accidents* locaux du réseau polygonal par rapport à un réseau d'hexagones parfaits sont les mêmes dans les deux cas (par exemple, quatre pentagones ayant un sommet quaternaire commun, etc). Il y a là d'ailleurs une nécessité purement géométrique, car, en morphologie animale

(¹) *Monthly Notices Roy. Astr. Soc.*, **90**, 1930, p. 788.

(²) *Phil. Mag.*, **32**, 1916, p. 529-546.

(³) Pour les applications météorologiques, je renvoie à ma contribution au volume du *Jubilé M. Brillouin*, p. 125 (Paris, 1935).

et végétale, les réseaux d'hexagones pseudo-réguliers, si fréquents, offrent *exactement les mêmes accidents*. Enfin, certaines plages des photos de Janssen montrent des cellules à *noyau* central, explicable probablement par l'épanouissement des filets fluides, d'abord ascendants, puis horizontaux centrifuges dans la partie axiale et superficielle du prisme cellulaire. Le résultat serait d'ailleurs le même, si le sens de rotation des filets fluides est inversé, ce qui est le cas pour les tourbillons cellulaires au sein d'une nappe d'air de petite épaisseur, à l'échelle, par exemple, des expériences de laboratoire de G. T. Walker et de ses élèves.

Depuis Janssen, la contribution la plus importante à l'étude photographique de la photosphère est due à H. Strebel (¹), qui a discuté avec le plus grand soin les diverses causes physiques extra-solaires susceptibles d'avoir modifié la forme réelle des grains, tant pour ses propres clichés obtenus avec le télescope à miroirs de B. Schmidt, que pour ceux de Janssen, Hansky et Chevalier, qui avaient employé des réfracteurs. Ces causes tendent toutes à arrondir et estomper les grains, mais Strebel conclut non seulement à leur existence physique, mais aussi à *leur forme réelle incontestablement polygonale*, *allant du triangle à l'hexagone et au delà*.

Ces constatations semblent indiquer que la couche extrême photosphérique, *la seule où des courants de convection peuvent exister*, serait constituée par une couche de tourbillons cellulaires polygonaux semi-réguliers.

VISCOSITÉ. — *Sur un nouveau montage permettant la mesure de la viscosité des gaz*. Note de M. **André Fortier**, présentée par M. Marcel Brillouin.

La plupart des expérimentateurs, qui ont déterminé le coefficient de viscosité μ d'un gaz de masse spécifique ρ à la pression p par écoulement à travers un tube capillaire de longueur l et de rayon R, ont appliqué la formule classique

$$p_0^2 - p_1^2 = \left(\frac{p}{\rho}\right)\left[\frac{16\mu l M}{\pi R^4\left(1+\frac{4\varepsilon}{R}\right)} + \frac{2M^2}{\pi^2 R^4}\right]$$

(p_0 et p_1, pressions amont et aval; M débit en masse; ε épaisseur de glissement) laquelle suppose : 1° l'écoulement permanent (²); 2° les variations

(¹) *Zeits. f. Astroph.*, années 1932 et 1933, plusieurs Mémoires.

(²) Dans les méthodes à *volume constant*, cette hypothèse n'est pas satisfaite; la formule est cependant appliquée.

de densité suffisamment faibles, ce qui exige un écoulement très lent. La valeur de μ s'obtient alors par détermination du débit et des pressions amont et aval; elle exige par suite trois mesures simultanées dont chacune doit être faite à la précision recherchée pour l'expérience.

La méthode que je vais indiquer est basée sur la réalisation d'un débit volumique rigoureusement constant indépendant du capillaire et de la pression du gaz; elle nécessite la détermination de la seule différence de pression entre les extrémités du capillaire. Pour cela, le gaz, issu d'un réservoir à pression *grossièrement* constante P, passe à travers le capillaire où il éprouve une perte de charge ϖ (très petite devant P), arrive à la pression $P_1 = P - \varpi$ dans une chambre C en communication par une tuyère minuscule avec un réservoir C′ où règne une pression $P_2 < 0{,}52 P_1$. Dans ces conditions, on sait depuis Saint-Venant et Wantzel que le débit volumique à travers la tuyère est constant. D'autre part il est aisé de calculer que la perte de charge ϖ est donnée par la formule

$$\varpi = K\left(1 - \frac{K}{2P}\right) \quad (^1)$$

avec

$$K = \frac{T}{\sqrt{\Theta}} \frac{8\mu l}{\pi R^4\left(1 + \frac{4\varepsilon}{R}\right)} S\left(\frac{2}{1+\gamma}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma+1} r}.$$

(T et Θ, températures absolues du gaz dans le capillaire et la chambre C, S, aire de la section de gorge de la tuyère, γ rapport des chaleurs spécifiques du gaz, r constante de la loi de Mariotte.)

Donc : 1° si P est la pression atmosphérique, on peut faire de bonnes déterminations avec une perte de charge ϖ de l'ordre de 10^{cm} d'acide sulfurique. Le terme $K/2P$ est alors de l'ordre de $1/100^e$, de sorte que la pression atmosphérique peut varier de $1/100^e$, sans qu'il en résulte pour ϖ une variation supérieure à $1/10000^e$; 2° la pression dans la chambre C′ n'intervient pas tant qu'elle reste inférieure à $0{,}52\, P_1$.

Au cours d'expériences faites en vue de reprendre la détermination de la constante de Sutherland relative à l'air, j'ai effectivement vérifié l'indépendance de la perte de charge vis à vis des variations de la pression

---

(1) La correction de force vive est négligeable en raison de la valeur très faible des débits utilisés ($0{,}1\ cm^3$/sec. à la pression atmosphérique), la formule $\varpi = K(1 - K/2P)$ n'en tient pas compte.

initiale P et de la pression finale P_2. Alors, en effet, que P a varié entre 74 et 75^{cm} de mercure et que P_2 variait entre o et 35^{cm} de mercure, la perte de charge (de l'ordre de 10^{cm} d'acide sulfurique) variait d'une quantité inférieure à la limite de la précision ($1/50^e$ de millimètre) permise par le dispositif d'observation que j'ai décrit ([1]).

ÉLECTRICITÉ. — *Vers un générateur ionique pour les hauts potentiels.* Note de M. **Marcel Pauthenier** et de Mme **Marguerite Moreau-Hanot**, présentée par M. Aimé Cotton.

Principe. — L'étude de la charge des particules sphériques dans un champ électrique ionisé ([2]) nous a amenés à prévoir pour la production des hauts potentiels une méthode nouvelle, où les porteurs de charges sont des particules entraînées à grande vitesse par un courant gazeux en circuit fermé. Ces particules balayent les ions créés en un point du circuit par une décharge couronne et cèdent plus loin leurs charges à un conducteur isolé; on obtient ainsi une machine à addition d'inertie négligeable.

Soit à charger un conducteur sphérique : les particules entraînées par le courant gazeux vers la sphère déjà chargée doivent vaincre la répulsion de Coulomb. On prévoit donc pour la sphère un potentiel limite V_l. Or on sait (*loc. cit.*) que, dans un champ ionisé E, une particule isolante de rayon a prend une charge limite $\lambda E a^2$ où $\lambda = 3\varepsilon/(\varepsilon + 2)$ (ε, pouvoir inducteur spécifique de la particule). En écrivant que le sphérule (coefficient aérodynamique de forme $C = 4.10^{-1}$), entraîné par un courant de gaz de masse spécifique ρ et de vitesse u, reste capable de pénétrer dans une sphère de rayon R au potentiel V_l, on trouve la condition

$$V_l = \frac{C\pi\rho}{2\lambda E} R \rho^2, \tag{1}$$

valable pour les particules *isolantes* seulement, pour diverses raisons que nous ne pouvons discuter ici. Le potentiel V_l est *indépendant du rayon des particules*, ce qui est très important.

Adoptons pour fixer les idées les valeurs usuelles $\lambda = 2$, $E = 10$ C. G. S., $C = 4.10^{-1}$, $\rho = 1,3.10^{-3}$ pour l'air, $R = 50^{cm}$, $u = 10^4$ cm/sec; on trouve

$$V_l = 60.10^6 \text{ volts},$$

([1]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 2142.
([2]) *J. de Phys.*, 3, 1932, p. 590-613.

bien supérieur au potentiel de décharge spontanée de la sphère considérée en atmosphère illimitée ($1,5.10^6$ volts).

Le fonctionnement en circuit fermé permet d'ailleurs d'utiliser un gaz ou une vapeur de masse spécifique ρ beaucoup plus élevée.

La quantité de particules introduites dans l'appareil est limitée par l'étouffement de la décharge couronne. D'après notre étude relative à ce phénomène ([1]), on peut, sans que le courant s'abaisse de moitié, atteindre pour la densité spatiale des charges des particules une valeur voisine de $3E/8\pi r$, soit 0,4 C.G.S. dans un tube de rayon $r = 3^{cm}$.

Pour constituer un appareil puissant, on aura donc avantage à utiliser un faisceau de tubes ionisants; si par exemple on a 7 tubes disposés en nid d'abeilles dans un cylindre de 18^{cm} de diamètre et une vitesse du gaz $u = 100$ m/s le débit électrique pourra être 0,25 mA. En l'absence de fuite, il porterait une sphère de 2^m de diamètre au potentiel de 4 millions de volts en 2 secondes.

Il n'est d'ailleurs pas exclu que les particules chargées entraînent entre elles des ions captifs.

Une solution plus élégante serait d'entraîner les ions purs, sans autre support matériel que les molécules gazeuses.

Mais leur mobilité K est grande; on écrirait immédiatement le potentiel limite dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire en négligeant les charges déposées sur le tube adducteur

$$V_l = \frac{Ru}{k}.$$

Dans l'exemple numérique cité, on trouverait V_l de l'ordre de 250 kV. On voit que, pour atteindre des valeurs intéressantes (10 fois supérieures à la précédente par exemple), il faudrait faire intervenir des vapeurs lourdes et de très grandes vitesses. Nous examinerons incessamment cette méthode : si elle présente quelques difficultés dans le cas de très hauts potentiels, elle aura par contre l'avantage de permettre de plus grandes puissances.

Premiers essais. — Nous avons établi un appareil d'essai de dimensions réduites fonctionnant avec un simple ventilateur de forge de modèle courant. A la sortie de celui-ci, le gaz chargé de poussière traverse d'abord un tube ionisant dont le fil fin est porté à une tension positive ou négative de 10 à 15 KV; un manchon de verre d'Iéna l'amène ensuite à un tube en U,

---

([1]) *J. de Phys.*, 6, 1935, p. 257-262.

conducteur, aplati dans sa région médiane, où les particules sont centrifugées contre la paroi et se déchargent. Ce tube est logé dans la sphère à charger (diamètre 30^{cm}). Un deuxième tube isolant ramène le gaz à la soufflerie et ferme le circuit.

Aussitôt l'appareil mis en marche, dans des conditions qui *a priori* semblaient bonnes, mais qui ne sont peut-être pas les meilleures possibles, nous avons atteint un potentiel voisin de 450KV pour lequel les charges s'écoulent dans l'air.

Pour une distance de boules de 13^{cm}, correspondant à un potentiel explosif de 300 KV, les étincelles se produisent à des intervalles réguliers, voisins de 1 seconde. Cette cadence indique que la charge apportée par l'unité de volume d'air est également de l'ordre prévu.

Nous avons donc toutes raisons de penser qu'un appareil de plus grandes dimensions pourvu d'un ventilateur puissant fournira des résultats des plus intéressants.

SPECTROSCOPIE. — *Quelques données quantitatives sur le spectre d'absorption du peroxyde d'azote.* Note de MM. **Maurice Lambrey** et **Jean Corbière**, présentée par M. Charles Fabry.

Une description qualitative du spectre d'absorption ultraviolet du peroxyde d'azote, avec indication des longueurs d'onde caractéristiques, à été publiée, il y a quelques années, par l'un de nous [1].

Le dépouillement d'une série de clichés faits à cette époque nous permet d'ajouter aujourd'hui, à cette description, quelques renseignements relatifs à l'absorption par ce gaz, dans la région comprise entre 3200 et 4200 Å.

La pression totale du gaz, enfermé dans des cuves de 3 à 9^{mm} d'épaisseur, a varié entre 580 et 730^{mm} de mercure, sa température entre 26 et 96° C.

Utilisant les données de Wourtzel [2] et de Bodenstein [3], relatives à la dissociation $N^2O^4 \rightleftharpoons 2NO^2$, nous avons calculé dans chaque cas la pression partielle de chacun des constituants et nous avons pu obtenir pour chacun d'eux, le coefficient d'absorption (densité optique rapportée à l'épaisseur 1^{cm} et à la pression 1^{mm} de mercure).

---

(1) Lambrey, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 251; *Ann. de Phys.*, 13, 1930, p. 95.
(2) *Comptes rendus*, 199, 1919, p. 1397.
(3) *Z. für Phys. Chem.*, 100, 1922, p. 68.

Dans l'intervalle étudié, nous n'avons pu mettre en évidence aucune variation des coefficients d'absorption avec la température ni avec la pression.

Le tableau ci-dessous donne les coefficients observés. En ce qui concerne N^2O^4, le spectre se réduit à une large bande sans structure fine. Le résultat des mesures a une signification indépendante du pouvoir de résolution du spectrographe employé. Par contre, en ce qui concerne NO^2, le spectre est constitué, dans la région étudiée, comme dans la région visible, par un système de bandes résolubles extrêmement complexe. Le coefficient d'absorption que l'on mesure n'a donc qu'un lointain rapport avec le coefficient réel et, suivant le pouvoir de résolution du spectrographe, on peut trouver des résultats extrêmement différents les uns des autres. A titre d'indication, les clichés ont été pris avec un spectrographe Hilger comportant deux objectifs de 20^{cm} de foyer, ouverts à $f/15$ et un seul prisme de quartz. La largeur de la fente était $0^{mm},05$. Dans le tableau ne figurent donc, relativement à NO^2, que des valeurs moyennes du coefficient d'absorption. Avec le spectrographe employé les variations relatives du coefficient d'absorption apparent de NO^2, entre les maxima et les minima d'absorption, ne dépassent pas $1/5^e$.

Toutes réserves étant faites quant à la signification des résultats concernant NO^2, la précision des mesures est de l'ordre de 10 pour 100.

Tableau.

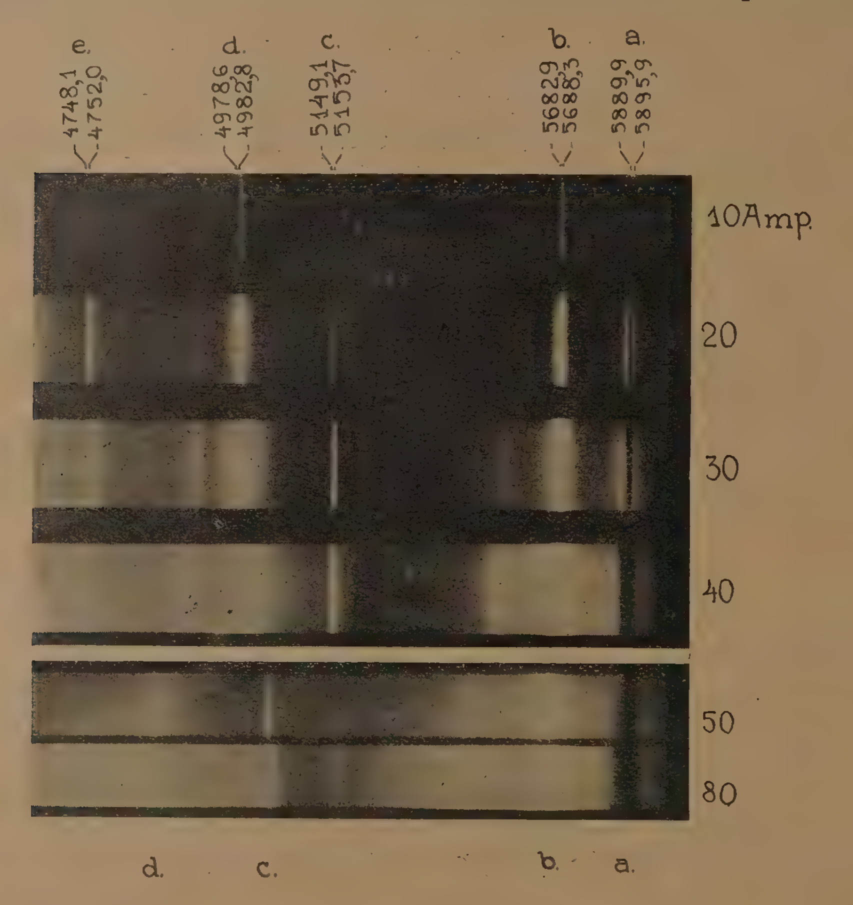
λ	3200.	3250.	3300.	3350.	3400.	3450.	3500.
$10^3 \times \beta_{N^2O^4}$	0,70	0,85	1,10	1,35	1,39	1,36	1,23
$10^3 \times \beta_{NO^2}$	0,50	0,52	0,55	0,59	0,62	0,65	0,70
λ	3550.	3600.	3700.	3800.	3900.	4000.	4105.
$10^3 \times \beta_{N^2O^4}$	1,05	0,88	0,70	0,63	0,58	0,55	0,53
$10^3 \times \beta_{NO^2}$	0,74	0,77	0,81	0,82	0,81	0,80	0,78

λ = longueur d'onde en ångström; β_{NO^2} et $\beta_{N^2O^4}$ = coefficients d'absorption respectifs de NO^2 et de N^2O^4 (densité optique rapportée l'épaisseur 1^{cm} et à la pression 1^{mm}).

SPECTROSCOPIE. — *Étude des concentrations des vapeurs de sodium dans l'arc électrique.* Note de MM. **Thadée Peczalski** et **Nicolas Szulc**, présentée par M. Aimé Cotton.

On a produit un arc à travers des vapeurs de sodium de la manière suivante : l'anode était une baguette en charbon, de 3^{mm} de diamètre, elle

était placée, concentriquement, dans un tube de porcelaine de 12^{mm} de diamètre intérieur. Le tube a été rempli de NaCl. La cathode était une baguette en charbon de 6 à 12^{mm} de diamètre. En augmentant le courant de 10 à 80 ampères, on obtenait la vapeur de sodium à une concentration élevée dans la partie gazeuse de l'arc électrique. Le rayonnement émis par les vapeurs a été observé par le canal d'une troisième électrode perforée suivant sa longueur (¹), et placée perpendiculairement au plan des deux autres électrodes. L'extrémité de cette troisième électrode était à proximité de



l'anode. Nous avons observé pendant la décharge, lorsque l'intensité dépassait 10 ampères, des oscillations assez régulières de l'arc et il se produisait un son d'une centaine d'oscillations par seconde.

Les lignes $D_1 D_2$ sont renversées par suite de l'absorption du rayonne-

(¹) Voir *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 405; **201**, 1935, p. 48.

ment des parties intérieures dans des couches extérieures de l'arc. Leur élargissement indique l'augmentation de la concentration des vapeurs dans les couches extérieures de l'arc.

(Les photographies des deux derniers spectres ont été prises à une dispersion plus grande, on y observe l'apparition d'autres lignes.)

On remarque sur les figures, outre l'élargissement des raies D_1D_2 renversées et émises, l'émission des raies des séries diffuse et étroite.

On sait que l'élargissement des raies d'absorption ou d'émission, élargissement par couplage, est produit par l'augmentation de la pression ou par l'accroissement de la concentration des vapeurs absorbantes ou rayonnantes (¹). La largeur des raies en fonction de la concentration des vapeurs absorbantes est proportionnelle d'après M. Trumpy (²) à $\sqrt{n}$, où n est la concentration des vapeurs. Les résultats des mesures de M. Korff (³) sur la largeur des raies confirment également ce fait dans le cas des vapeurs de Na et de Rb. D'après les résultats de ces mesures on calcule $\Delta\nu = 1{,}9.10^{-7}\sqrt{n}$ et par suite la concentration des vapeurs de Na dans les couches extérieures de l'arc. On trouve :

$$n = 2{,}0.10^{16} \text{ atomes/cm}^3 \quad \text{pour} \quad i = 50 \text{ amp.}$$
$$n = 6{,}0.10^{16} \text{ atomes/cm}^3 \quad \text{pour} \quad i = 80 \text{ amp.}$$

Faisant les mêmes calculs pour les raies d'émission, on trouve $\Delta\nu$ environ quatre fois plus grand. Les concentrations des atomes de Na émettant les lignes D_1D_2, dans les parties intérieures de l'arc, et des atomes de Na absorbant les lignes D_1D_2 dans les parties extérieures de l'arc seraient alors dans le rapport de 10 à 1.

Nous avons calculé

$$n = 6{,}0.10^{16} \text{ atomes/cm}^3,$$
$$n = 7{,}0.10^{17} \text{ atomes/cm}^3.$$

L'étude des largeurs des raies émises conduit ainsi à la détermination de la concentration ou de la pression des vapeurs absorbantes dans les diverses parties de l'arc, alors que M. Righini (⁴) a déterminé les pressions relatives dans les diverses parties de l'arc en mesurant les intensités des raies émises (CN).

(¹) J. Holtzmark, *Zeits. f. Phys.*, **34**, 1925, p. 722; Weisskopf, *Zeits f. Phys.*, **75**, 1932, p. 287; **77**, 1932, p. 398.

(²) *Zeits. f. Phys.*, **40**, 1927, p. 594.

(³) *Phys. Rev.*, **34**, 1929, p. 457.

(⁴) *Physica*, **2**, 1935, p. 585.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre de première décharge à travers le peroxyde d'azote.* Note de MM. **Léon Grillet** et **Michel Duffieux**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le spectre initial de la décharge à travers un courant de peroxyde d'azote sous faible pression a reçu diverses interprétations dues sans doute à la difficulté que l'on rencontre à opérer sur un gaz pur et à obtenir des intensités suffisantes. Les bandes observées par Gehlhoff avec un spectroscope à main et attribuées par lui aux oxydes de l'azote ont été revues autrefois par l'un d'entre nous dans les mêmes conditions de dispersion. Zenneck et Strasser, à qui l'on doit l'étude la plus complète de ce spectre, ont cru pouvoir identifier la plupart des bandes de Gehlhoff avec des bandes du premier groupe positif de l'azote. Kneser n'a ajouté à leurs observations qu'une bande 5519 d'origine inconnue. Kayser, se rangeant à l'opinion de Zenneck et Strasser, admet que les bandes observées par Gehlhoff appartiennent aux spectres connus de N^2 et de NO. L'un d'entre nous les ayant obtenues récemment dans le spectre total de la décharge avec une dispersion suffisante pour que leur position et leur structure permettent d'affirmer qu'elles ne peuvent être assimilées à aucune des bandes connues de N^2 ou NO, nous en avons repris l'étude en cherchant à éliminer les spectres émis par les produits stables de la dissociation du peroxyde.

Le tube à décharge, très court, et parcouru par un courant gazeux rapide est alimenté sous une faible intensité par une bobine d'induction. Pour retarder la dissociation du peroxyde, le courant électrique est redressé et l'anode placée à l'entrée du courant gazeux. La forme du tube favorise son balayage rapide par le gaz neuf. Dans ces conditions le spectre émis est celui de l'état I de Zenneck et Strasser : les gaz issus de la décharge ne sont pas phosphorescents. Nous avons photographié le spectre entre 3350 et 10200 avec un spectrographe de 1^m de focale qui peut être muni de un ou deux prismes de flint et dont l'optique permet une excellente définition. Les éléments du spectre ont été identifiés par comparaison avec les spectres du fer, du nickel, de l'argon ou de l'air.

Ce spectre comprend d'abord des éléments d'origine connue :

1° le spectre continu, dit de l'air, identique au spectre continu de phosphorescence de NO^2;

2° le spectre d'arc OI de l'atome d'oxygène. Les premiers termes des séries principales de simplets (8446,7) et de triplets (7775,4-7774,2-7772,0) sont de beaucoup les raies les plus intenses de tout le spectre;

3° le spectre NI de l'atome neutre d'azote;

4° le deuxième groupe positif de N^2. Ce groupe est émis par le gaz dès son entrée dans la décharge, son intensité augmente considérablement à mesure que le gaz progresse dans la décharge;

5° le groupe β de NO qui suit avec un retard visible l'évolution du précédent.

Nous avons observé sur certains clichés des traces du premier groupe positif de N^2 mais il est généralement absent et sa présence est liée aux impuretés du peroxyde.

Outre ces éléments connus nous avons observé des raies et bandes nouvelles dont certaines confirment les observations de Gehlhoff.

1° Une bande de vibration-rotation dont la raie nulle est à 5996. Sous une faible dispersion cette bande à l'apparence d'un doublet de Burgmeister dont la largeur de 21,4 Å correspond, en admettant que les gaz sont à la température ambiante, à un moment d'inertie de la molécule 17.10^{-40} unité C. G. S.

Cette bande la plus intense du spectre est bien visible sur les clichés publiés par Zenneck et Srasser. Ses deux branches ont dû être confondues par eux avec les bandes 6011,8 et 5987,8 du premier groupe positif de N^2 dont les arêtes coïncident sensiblement avec les maxima d'intensité des deux branches de la bande 5996.

Les groupes microphotométriques, faites par M. Rouard, des clichés que nous avons obtenus avec deux prismes montrent que la bande 5996 est résoluble. Nous comptons en publier prochainement la structure.

2° Un groupe de bandes dégradées vers le violet non résolues sur nos clichés, généralement faibles qui forment des cannelures analogues à celles du premier groupe positif de N^2 dans la même région du spectre, mais nettement distinctes. Les plus visibles sont

5936, 5928, 5923	5612, 5603	5533, 5524, 5519 (?)	5257, 5227
5903, 5896, 5889	5565, 5544		
5854, 5939			

La position et l'intensité singulières de la bande 5519 nous font penser qu'elle peut être indépendante du groupe mais simplement superposée à une bande qui devrait se trouver vers 5515.

3° Des bandes assez fortes non résolues que leur aspect éloigne des précédentes : 5398-6547 dégradées vers le violet, 5405-6576 dégradées vers le rouge; une bande sans arête dont le maximum d'intensité est voisin de 6350;

4° Des raies d'origine inconnue, généralement faibles, nombreuses dans l'extrême rouge et l'infrarouge, dont les plus intenses, comparables aux raies de NI paraissent coïncider avec des raies telluriques fortes : 6567-6568-6573-6585-7626. Parmi les autres, les plus fortes sont : 7877-8832-8893-9047.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption infrarouges de dérivés halogénés de carbures à noyaux.* Note de M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Aimé Cotton.

Avec les appareils précédemment décrits ([1]), nous avons étudié, entre les fréquences de 1400 et 525 cm^{-1} environ, les spectres d'absorption d'une trentaine de dérivés halogénés de carbures à noyaux qui, à notre connaissance, à quelques rares exceptions près, n'avaient pas encore été mesurés dans cette région spectrale. Ces spectres s'obtiennent, pour les composés liquides, sous des épaisseurs de quelques centièmes de millimètre et, pour les composés solides, au moyen de couches de $0^{mm},2$ à $0^{mm},4$ d'une solution presque saturée dans du sulfure de carbone.

Dérivés benzéniques. — I. Nous avions pu, avec les dérivés halogénés des carbures saturés aliphatiques ([2]), attribuer à des vibrations C — X (X, halogène) certaines bandes d'absorption, à cause des variations particulièrement fortes qu'éprouvaient leurs positions, quand on venait à changer l'halogène. Tant que l'halogène ne se trouve pas substitué directement sur le noyau, cette méthode est applicable et elle conduit, par exemple, pour le chlorure et le bromure de benzyle, à attribuer aux liaisons C — Cl et C — Br deux bandes situées respectivement vers 700 et 602 cm^{-1}. Mais en passant aux composés où l'halogène est fixé directement

([1]) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1011.
([2]) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 65.

sur le noyau, nous avons constaté que l'étude des déplacements des bandes avec la variation de l'halogène ne suffit plus pour débrouiller le spectre. Si nous continuons, par analogie, à parler de vibrations C — X (X, halogène), il faut bien spécifier qu'elles font partie intégrante des vibrations du noyau. Dès lors, il en résulte, d'une part, que les positions des bandes C — X ne sont que relativement peu modifiées par les changements de l'halogène, et, d'autre part, qu'elles apparaissent à des fréquences entièrement différentes de celles que nous avions trouvées antérieurement pour la série aliphatique. Pour obtenir les termes de comparaison qui nous étaient nécessaires, en vue de reconnaître certaines vibrations C — X, nous avons mesuré les spectres d'absorption infrarouges de composés benzéniques dans lesquels l'halogène était remplacé par des groupements NH^2, OH, NO^2, CN. (Nous avons choisi de préférence des composés dont M. Kohlrausch avait déterminé les spectres Raman, et nos résultats seront donnés dans une autre publication.)

Pour les dérivés monohalogénés, nous avons ainsi pu reconnaître des bandes d'absorption qui correspondent probablement à une vibration suivant la valence C — X et qui se placent : pour les fluoro-, chloro-, bromo- et iodo-benzène, respectivement vers 802, 705, 677 et 659 cm^{-1} ; pour les fluoro-, chloro-, bromo- et iodo-ortho-toluène, respectivement vers 749, 680, 655 et 644 cm^{-1} ; pour les fluoro-, chloro-, bromo- et iodo-méta-toluène, respectivement vers 727, 682, 670 et 657 cm^{-1}, et pour les fluoro-, chloro-, bromo- et iodo-para-toluène, respectivement vers 680, 634, 597 et 579 cm^{-1}. Il existe, en outre, d'autres bandes d'absorption très fortes sur lesquelles la modification de l'halogène exerce également une influence notable. Elles se déplacent, par exemple, en examinant successivement les fluoro-, chloro-, bromo- et iodo-benzène de 1201 à 961 cm^{-1} environ, et avec les fluoro-, chloro-, bromo- et iodo-para-toluène, de 1200 à 1042 cm^{-1} environ.

Avec les dérivés di-, tri- ou tétra-chlorés, nous ne pouvons pas encore dire si l'influence de l'halogène se traduit par une bande dont la position varie entre 620 et 665 cm^{-1} ou par une bande qui se trouve entre 820 et 870 cm^{-1}. Nous pensons que l'étude des dérivés bromés ou iodés correspondants permettrait de résoudre cette question.

II. Dans ce qui précède, à de petites différences près dans les fréquences observées, le spectre infrarouge et l'effet Raman (suivant les déterminations de M. Kohlrausch et de ses élèves) permettent d'arriver aux mêmes conclusions. Mais il existe, comme on le sait, des formes de vibration du

noyau benzénique qui ne se traduisent pas à la fois par des bandes Raman ou infrarouges. Ainsi, pour les dérivés mono-halogénés du benzène, une bande Raman, inactive dans l'infrarouge, se place vers 610 cm^{-1} et, inversement, de forts maxima d'absorption infrarouges qui apparaissent vers 684 cm^{-1} et entre 735 et 748 cm^{-1} se présentent comme très faiblement ou complètement inactifs dans l'effet Raman. Certaines de ces bandes (inactives dans l'effet Raman) se retrouvent avec les ortho-toluènes halogénés autour de 745 cm^{-1}, et, avec les méta-toluènes halogénés autour de 680 et de 770 cm^{-1}. Les para-toluènes halogénés constituent un cas particulièrement intéressant. Tout d'abord, la vibration (inactive dans l'infrarouge) que l'effet Raman n'indiquait plus avec les ortho et méta-toluènes halogénés, reparaît ici vers 630 cm^{-1}, ensuite, la vibration C — X que nous avons donnée plus haut est inactive dans l'effet Raman, enfin la vibration voisine de 790 cm^{-1} (qui rappelle celle de 770 cm^{-1} des méta-toluènes halogénés), est ici, active à la fois dans infrarouge et dans l'effet Raman. Seule la comparaison des résultats donnés simultanément par l'infrarouge et l'effet Raman permet d'étudier toutes les formes de vibration du noyau benzénique.

Dérivés cyclohexaniques et naphtaléniques. — Le chlorure et le bromure de cyclohexyle, les α et β chloro et bromo-naphtalènes indiquent que les conclusions que nous venons de donner pour les dérivés benzéniques substitués directement sur le noyau sont encore valables ici. On notera que les spectres de ces dérivés naphtaléniques, substitués en α, diffèrent nettement de leurs isomères substitués en β.

SPECTROSCOPIE. — *Observations sur le second spectre d'étincelle du mercure.*

Note de M. **Raymond Ricard**, présentée par M. Charles Fabry.

Les seuls termes connus du second spectre d'étincelle du mercure, Hg III, dérivent des configurations $5d^{10}$, $5d^9 6s$ et $5d^9 6p$ de l'ion Hg^{++}, la première correspondant à l'état normal de l'ion. Ils ont été révisés et complétés récemment par J. E. Mack et M. Fromer [1]. Les raies d'étincelle que l'on peut ainsi classer sont toutes situées, sauf trois, dans l'ultraviolet de Schumann.

Or l'étude approfondie des spectres d'étincelle du mercure révèle, lorsqu'on utilise pour exciter le spectre la décharge sans électrodes,

[1] *Phys. Review*, **48**, 1935, p. 357.

l'existence d'un grand nombre de raies d'étincelle intenses, situées dans le spectre visible ou au début de l'ultraviolet; elles forment un groupe E_2, constituant certainement dans cette région spectrale le spectre Hg III [1]. L'une des raies les plus caractéristiques de ce groupe, $\lambda = 4797,01$, a d'ailleurs été observée par Déjardin dans le spectre de la lumière émise par le mercure excité par choc électronique.

Le potentiel d'excitation de cette raie est d'environ 44 volts, très nettement supérieur à celui des raies des groupes E_1-20 volts et E'_1-30 volts, qui appartiennent sans aucun doute au premier spectre d'étincelle [2].

Nous avons pu dégager dans ce groupe de raies quelques régularités qui conduisent à l'identification de 30 termes nouveaux, sans relation d'ailleurs avec ceux qui ont été antérieurement trouvés, et permettant de classer 88 raies d'étincelle. Les termes sont désignés provisoirement par des nombres précédés d'une lettre *a*, *b*, *c*, ou *x*, *y*, suivant leur parité; les termes précédés d'une même lettre peuvent dériver d'une même configuration électronique.

a 1........	0	*x* 7°........	33226,0	*b* 14......	60649,2
a 2........	2484,5	*b* 5........	49515,0	*y* 8°......	75862,4
a 3........	3937,1	*b* 6........	52313,0	*y* 9°......	76254,8
a 4........	9543,8	*b* 7........	52410,5	*y* 10°.....	77284,9
x 1°.......	23849,4	*b* 8........	52411,9	*y* 11°.....	80123,1
x 2°.......	26294,6	*b* 9........	52620,5	*y* 12°.....	80247,9
x 3°.......	28970,2	*b* 10.......	53330,8	*y* 13°.....	81181,8
x 4°.......	29007,5	*b* 11.......	56136,5	*y* 14°.....	81331,0
x 5°.......	30569,2	*b* 12.......	56598,2	*c* 15......	104298,8
x 6°.......	31472,5	*b* 13.......	56790,8	*c* 16......	104950,0

Les combinaisons du terme *x* 6° sont mentionnées ci-après; la liste complète des raies classées paraîtra dans un autre Recueil.

Intensité.							
St.	P.	N.	R.	λ.	ν.	νobs.-νcalc.	Classification.
1	–	5	8	5540,95	18042,5	0,0	*b* 5 – *x* 6°
3	10	30	10	4797,01	20840,5	0,0	*b* 6 – *x* 6°
1	–	–	6	4727,26	21148,0	0,0	*b* 9 – *x* 6°
1	–	–	5	4053,40	24663,7	–0,3	*b* 11 – *x* 6°
1	–	–	4	3978,82	25126,0	+0,3	*b* 12 – *x* 6°
7	7	9	9	3630,65	27535,4	0,0	*x* 6° – *a* 3
–	–	–	7	3426,42	29176,6	–0,1	*b* 14° – *x* 6°
–	–	–	5	3176,52	31471,9	–0,6	*x* 6° – *a* 1

St, Stiles; P, Paschen; N, Naude; R, Ricard.

---

(1) L. et E. Bloch, *Journ. de Phys.*, 6e série, 4, 1923, p. 333; G. Déjardin, *Ann. de Phys.*, 8, 1927, p. 424; R. Ricard, *Thèse*, Lyon, 1934.

(2) G. Déjardin, *Annales de Phys.*, 10e série, 11, 1924, p. 266.

La comparaison des intensités des raies observées par Stiles, Paschen et Naude avec celles que nous avons observées montre bien la supériorité de la décharge sans électrodes pour obtenir l'excitation de toutes les raies d'un spectre donné, dans des conditions qui permettent une bonne discrimination des divers spectres d'étincelle.

OPTIQUE. — *Propriétés optiques superficielles du spath.* Note (1) de MM. **René de Mallemann** et **François Suhner**, présentée par M. Aimé Cotton.

Quand un faisceau de lumière monochromatique, rectilignement polarisé, se réfléchit sur une surface *transparente anisotrope*, sous une incidence quasi *normale*, la lumière réfléchie est généralement elliptique (2); tout se passe comme s'il existait un retard Δ déterminé entre les deux composantes principales. L'ellipticité dépend de l'azimut du polariseur; elle passe par un maximum pour un azimut très voisin de arc tang K, K désignant le rapport des pouvoirs réflecteurs (amplitudes), tandis que la rotation des axes de l'ellipse est maximum au voisinage de l'azimut arc tang $\sqrt{K}$. L'ellipticité maximum dépend de l'indice n du milieu extérieur; quand cet indice croît à partir de l'unité, l'ellipticité augmente; elle devient égale à ± 1 quand n a une valeur *très voisine* de l'un ou l'autre des deux indices principaux du *milieu* anisotrope, limité par la surface étudiée. Dans ces conditions, les vibrations réfléchies sont *circulaires* et, respectivement de sens contraires. Dans l'intervalle des deux indices principaux, l'ellipticité s'annule pour une certaine valeur de n; la vibration réfléchie est alors rectiligne, quel que soit l'azimut du polariseur; sa rotation est sensiblement égale à la valeur calculée à partir des pouvoirs réflecteurs relatifs (3).

Tous ces faits ont été observés par réflexion normale sur une face d'un prisme de spath, taillée *parallèlement* à l'axe. Il est nécessaire d'opérer en lumière monochromatique parce que l'ellipticité varie beaucoup pour des valeurs peu différentes de l'indice extérieur n, quand cet indice est voisin des indices du spath. Nous avons pu préciser numériquement tous les carac-

(1) Séance du 9 décembre 1935.

(2) R. de Mallemann et H. Courtillot, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1610.

(3) R. de Mallemann et F. Suhner, *Bull. Soc. fr. de Phys.*, n° 371, 1935, p. 65 S.

tères du phénomène et tracer la courbe des ellipticités maxima en utilisant comme source un arc à mercure de grand éclat, dont on sépare la radiation *verte*.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant (¹) :

	Ellipticités :	Rotations :	Δ.	cos Δ.
$n < n_e$	gauches	gauches	+	+
$n = n_e$	» (+1)	0	$\frac{\pi}{2}$	0
$n_e < n < \nu$	»	droites	+	—
$n = \nu$	0	»	0	—1
$\nu < n < n_0$	droites	»	—	—
$n = n_0$	» (—1)	0	$-\frac{\pi}{2}$	0
$n > n_0$	»	gauches	—	+

Les ellipticités sont de sens contraires quand on immerge le spath dans un liquide d'indice inférieur à n_e (ou que l'on observe dans l'air), et dans un liquide d'indice supérieur à n_0.

Pour un liquide d'indice $\nu = 1,543$ (mélange de C^6H^6 et CS^2), la vibration réfléchie est rectiligne; elle tourne d'ailleurs par rapport à la vibration incidente d'un angle égal à celui que l'on calculerait pour une surface anisotrope d'indices ν/n_e et ν/n_0.

La rotation des axes s'annule pour une valeur différente : $n = 1,572$, qui est très sensiblement la moyenne des indices ordinaire et extraordinaire; dans ce cas, le rapport des amplitudes réfléchies est égal à -1, mais l'ellipticité maximum atteint 3°.

L'ensemble des observations peut être interprété *quantitativement* en supposant qu'il existe à la surface du spath une couche de transition *isotrope*.

L'indice de la couche est la valeur de n pour laquelle l'ellipticité réfléchie s'annule; en effet, on réalise ainsi la continuité optique à travers la couche.

D'après les résultats numériques, tout se passe comme si les propriétés de cette couche (en particulier son épaisseur) étaient indépendantes du milieu extérieur en contact; on peut donc calculer son épaisseur puisqu'on

(¹) Les sens indiqués dans le tableau sont relatifs à l'orientation particulière du polariseur.

connaît son indice. Pour le spath étudié, on trouve $e = 0,012\lambda$, soit environ 70 U. A.

L'existence d'une couche isotrope à la surface *polie* d'un cristal de spath est d'ailleurs prouvée par des expériences d'un genre très différent. Il semble établi que les propriétés de la couche dépendent du polissage, au moins *en partie*. (Nous avons cependant observé des ellipticités peu différentes sur deux spaths qui n'avaient pas été taillés par la même opération.) Quand il s'agit d'une face *naturelle*, c'est-à-dire d'une face de *clivage* qui n'a subi aucune retouche mécanique, les cristallographes pensent que l'arrangement des molécules superficielles est identique à celui des molécules profondes, ce qui vient à dire que la couche de passage n'existe pas.

Nous pensons que cette hypothèse est trop absolue, car l'existence d'une couche particulière à la surface des corps dans leur état naturel est vraisemblable, vu la tendance de l'énergie superficielle à devenir minimum, ce qui correspond à un arrangement isotrope. Dans tous les cas, la mesure de l'ellipticité observée par réflexion normale est une méthode d'étude très sensible des propriétés de la couche de passage.

OPTIQUE. — *Méthode photographique pour déterminer la répartition de l'intensité lumineuse dans les anneaux d'interférence.* Note de M. **Jean Roig**, présentée par M. Aimé Cotton.

I. Les anneaux à l'infini des lames semi-argentées ont été fréquemment utilisés dans l'étude des largeurs ou des structures de raies; des lames fortement argentées (pouvoir réflecteur voisin de 0,85), qui donnent, pour une raie fine et simple, des anneaux brillants très étroits séparés par de larges intervalles obscurs, étalent, suivant un véritable spectre, une raie élargie ou les composantes d'une radiation complexe. La faible quantité de lumière et la nécessité de faire une analyse fine de la figure d'interférences rendent nécessaire l'emploi d'une plaque photographique et d'un microphotomètre. Pratiquement, la plaque enregistre l'image de la fente d'un monochromateur, sur laquelle se dessine la partie diamétrale du système d'anneaux. L'étalonnage photométrique s'obtient par l'emploi d'un secteur tournant, de diaphragmes réglables, ou d'un coin absorbant.

Il y a deux causes essentielles d'erreur :

1° la fente n'est pas uniformément éclairée;

2° la sensibilité de la plaque n'est pas uniforme.

Généralement les auteurs examinent les variations dans l'intensité des maxima et des minima d'anneaux successifs et en déduisent les corrections nécessaires [1]; cette précaution atténue les effets de la première source d'erreurs; néanmoins la courbe d'étalonnage peut encore être faussée par l'hétérogénéité des plaques; les écarts sont parfois de 5 pour 100.

II. J'utilise une méthode qui permet de contrôler simultanément l'éclairement de la fente et la sensibilité de la plaque. A cet effet un prisme de Glazebrook et un biréfringent de Wollaston sont interposés sur le faisceau, à la sortie de l'interféromètre; la section principale du polariseur fait un angle θ connu avec un des plans de polarisation du Wollaston. Il se forme sur la plaque deux images verticales A et B de la fente; ces images ont environ 25^{mm} de long, $1^{\text{mm}},5$ de large et sont séparées horizontalement par un intervalle de 3^{mm}; au cours d'une première pose je photographie ainsi les anneaux, θ ayant une valeur voisine de 39°. Je supprime ensuite les interférences en intercalant entre les lames semi-argentées une lame de verre (porte-objet de microscope); le polariseur est tourné pour donner à θ la valeur 45°; deux nouvelles poses de durée sensiblement égales sont faites, après avoir déplacé la plaque dans son plan une première fois de $1^{\text{mm}},5$ vers la gauche et une deuxième fois de $1^{\text{mm}},5$ vers la droite, à partir de la position initiale; de la sorte, chaque image A et B se trouve bordée de deux plages de contrôle a_1 et a_2; b_1 et b_2; a_1 et b_1 ont reçu le même éclairement pendant le même temps, de même a_2 et b_2.

III. Les six images sont étudiées dans les mêmes conditions avec un microphotomètre enregistreur. Des points de A et de B, situés à une même distance du centre des anneaux, sont les images d'un même point de la fente et le rapport de leurs éclairements est $\tan^2\theta$; la comparaison des courbes A et B du microphotogramme permet, par suite, de faire un étalonnage approché de la plaque.

Soient a' et b' les courbes obtenues en prenant sur l'enregistrement les moyennes des ordonnées de a_1 et a_2, b_1 et b_2 respectivement; a' et b' représentent pratiquement ce qu'auraient donné des plages de contrôle enregistrées exactement là où se sont formées les images A et B.

L'examen des courbes a' et b' et l'emploi de la courbe approchée d'étalonnage permettent de corriger simultanément les erreurs dues aux inégalités d'éclairement de la fente et aux variations de sensibilité de la plaque:

---

(1) TOLANSKY, *Proc. Roy. Soc. London*, 146, 1934, p. 818; SHANE et SPEDDING, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 33.

il n'est plus nécessaire de supposer que l'émulsion est uniforme, mais seulement que la pente de la caractéristique de noircissement varie peu selon la partie de la plaque utilisée; cette hypothèse est d'autant plus légitime que les diverses plages à comparer sont distantes de quelques millimètres seulement. L'expérience la justifie.

Les courbes A et B sont ainsi corrigées point par point, la comparaison de leurs nouveaux tracés donne l'étalonnage correct. Il est alors facile de déterminer la distribution de l'énergie lumineuse dans les anneaux en prenant pour unité l'intensité d'un maximum; l'écart entre les diverses courbes expérimentales est au plus le centième de cette valeur.

Une nouvelle série de poses enregistrée sur la même plaque donne un contrôle direct de l'étalonnage, si l'on prend un angle θ tel que le maximum des anneaux de la plage B ait un noircissement voisin du minimum dans A.

IV. La méthode de mesure permet donc la correction des deux erreurs signalées au début de cette Note; il faut remarquer qu'elle élimine, de plus, complètement les nombreuses causes d'erreur telles que : inégalité des temps de pose, variations de la source, effets du traitement chimique subi par les plaques, etc. Enfin, l'étalonnage est établi avec la longueur d'onde à étudier et ne comporte pas les erreurs dues à un éclairage intermittent, comme dans le cas du secteur tournant.

PHOTOGRAPHIE. — *Étude, entre 4000 et 2400 Å, du contraste des plaques traitées par des solutions de salicylate de sodium.* Note [1] de M. **Tien Kiu**, présentée par M. Charles Fabry.

1. MM. J. et J.-F. Thovert ont montré que le salicylate de sodium permettait de sensibiliser les plaques photographiques usuelles jusque dans l'ultraviolet lointain [2]. Je me suis proposé d'étudier, entre 4000 et 2500 Å, les variations du contraste, en fonction de la longueur d'onde, pour des plaques ainsi rendues fluorescentes. Elles étaient immergées pendant 1 minute dans des solutions aqueuses de salicylate de sodium de concentrations variées.

La source utilisée est un diffuseur de plâtre, éclairé par un arc au mercure à enve-

---

[1] Séance du 9 décembre 1935.

[2] *Bull. Société franç. Physique*, 330, 1932, p. 158 S.

loppe de quartz. La fente du spectrographe à optique de quartz porte un échelon absorbant de quartz platiné par pulvérisation cathodique et préalablement étalonné qui comprend 6 bandes de densités différentes. Une seule pose permet ainsi de construire les courbes de noircissement à éclairement variable et à temps de pose constant. Une série de poses successives, pendant laquelle on maintient invariable le régime de l'arc, permet de construire en outre les courbes de noircissement à temps de pose variable et à éclairement constant.

Les clichés, développés dans un révélateur à grands contrastes au métol-hydroquinone [1], sont étudiés au microphotomètre de Fabry et Buisson.

2. Dans une première série d'expériences, j'ai étudié, entre 3906 et 2753 Å, les plaques Lumière *Opta* et *Étiquette bleue*, sensibilisées dans des solutions à 1 et 2 pour 100 de salicylate.

Pour les plaques *Opta* non traitées, le facteur de contraste γ (à éclairement variable) diminuait rapidement (par exemple de 2,02 à 1,68) entre 3906 et 3341 Å, puis d'une manière presque insensible jusqu'à 2753 Å (par exemple de 1,68 à 1,62). Le facteur de contraste γ' (à temps de pose variable) paraissait décroître davantage et d'une manière un peu plus uniforme, de sorte que le rapport $p = \gamma'/\gamma$ pouvait varier de 0,83 à 0,75 entre 3906 et 2753 Å.

Pour les plaques rendues fluorescentes, γ décroît encore de 3906 à 3341 Å, puis il augmente et devient pratiquement constant à partir de la raie 2967 Å. La valeur limite atteinte croît avec la concentration de la solution de salicylate. Le facteur γ' suit une marche analogue et le rapport p est pratiquement constant (0,83) dans tout l'intervalle étudié [2].

Les plaques *Étiquette bleue* se comportent d'une manière tout à fait semblable.

3. Dans une seconde série d'expériences, j'ai étudié, entre 3341 et 2482 Å, les plaques Guilleminot *Fulgur* et *Superfulgur*, traitées par des solutions de concentrations comprises entre 5 et 20 pour 100.

Ces deux types de plaques conduisent à des résultats identiques. Le tableau ci-après donne, à titre d'exemple, les résultats des mesures faites sur quatre plaques *Superfulgur* développées simultanément, dans le même bain, pendant 10 minutes.

---

(1) F. Baldet, *Bull. Société astronomique de France*, **38**, 1924, p. 383.

(2) La valeur $p = 0,83$ trouvée dans l'ultraviolet pour les plaques *Opta* fluorescentes est identique à celle indiquée par Cabannes et Dufay pour les *Superopta* dans la région bleue (*Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 696).

Longueur d'onde (Å).	Plaque témoin.		Concentrations 5 %.		10 %.	20 %.	
	γ.	p.	γ.	p.	γ.	γ.	p.
3341	1,34	0,79	1,60	0,80	1,83	1,98	0,83
3130	1,28	–	1,87	–	–	2,18	–
3022	1,35	0,80	2,01	0,80	2,15	2,45	–
2967	1,33	0,80	2,06	0,78	2,17	2,45	0,88
2893	1,31	0,75	2,12	0,78	2,13	2,46	0,85
2803	(1,24)	0,70	2,15	0,78	2,19	2,51	0,85
2753	(1,23)	–	2,15	–	2,16	–	–
2482	1,33	0,75	2,01	0,75	2,16	2,47	0,86

On y retrouve des résultats analogues à ceux qu'avaient fournis les plaques précédentes. L'augmentation du contraste limite avec la concentration de la solution est considérable. Elle accompagne un accroissement de sensibilité presque uniforme pour toutes les radiations étudiées et qui peut être caractérisé par les nombres suivants : si la densité 2,5 est atteinte pour l'éclairement 1 avec une plaque non fluorescente, elle sera atteinte respectivement avec les éclairements 0,68, 0,43 et 0,23 avec les plaques traitées par des solutions de salicylate à 5, 10 et 20 pour 100, le temps de pose restant le même.

4. La constance du facteur de contraste au-dessous de 2967 Å s'explique aisément si toute l'énergie transportée par les radiations ultraviolettes est transformée en rayonnement de fluorescence. Quelques mesures étendues jusqu'à 4916 Å semblent montrer qu'effectivement la valeur limite de γ diffère peu du γ moyen dans la bande de fluorescence (maximum vers 4200 Å). La dépression qui subsiste toujours vers 3341 Å prouve que, pour cette radiation, située trop près du bord rouge de la bande d'absorption, la transformation en rayonnement de fluorescence est incomplète.

Pratiquement, l'immersion dans des solutions de salicylate de sodium permet, non seulement d'augmenter la sensibilité des plaques dans l'ultraviolet, mais encore de stabiliser et d'accroître beaucoup le facteur de contraste, avantage important en photométrie photographique.

PHOTOGRAPHIE. — *Sur un écart à la loi de Schwarzschild observé avec certaines plaques dans l'ultraviolet.* Note [1] de MM. **Maurice Lambrey** et **Jean Corbière**, présentée par M. Charles Fabry.

Il est classique d'admettre, en première approximation, comme loi du noircissement des plaques photographiques, dans les limites d'exposition normale, la relation

$$d = A + \gamma \log(E t^p),$$

expression où d est la densité de la plaque après traitement complet, E l'éclairement de la plaque pendant la pose et t le temps de pose. A, γ et p sont des constantes.

D'une manière plus générale, on peut admettre une relation telle que

$$d = f(E t^p);$$

p est l'exposant de Schwarzschild.

MM. Fabry et Buisson ont attiré l'attention sur le fait que, dans l'ultraviolet, γ peut varier considérablement [2]. Au cours d'un travail de spectrographie ultraviolette, nous avons rencontré des variations également très importantes de p.

Nous disposions de photographies de spectres continus, réalisées sur une même plaque avec les conditions suivantes :

Éclairement........	E_0	$\frac{E_0}{2}$	$\frac{E_0}{4}$	...	E_0	E_0	...
Temps de pose.....	t_0	t_0	t_0	...	$\frac{t_0}{2}$	$\frac{t_0}{4}$	...

Les réductions d'intensités étaient obtenues au moyen de polariseurs : l'un d'orientation variable, l'autre d'orientation fixe, placés dans cet ordre, et constamment entre source et spectrographe. Les conditions d'exposition étaient normales.

Si, pour une longueur d'onde déterminée, on porte alors sur un même graphique, en ordonnées la densité de la plaque, en abscisses, suivant les cas, soit $\log E_0/E$ (pour les photographies à temps de pose t_0 fixe), soit $\log t_0/t$ (pour les photographies à éclairement E_0 fixe), on obtient deux

(1) Séance du 9 décembre 1935.
(2) *Revue d'Optique*, 3, 1924, p. 18.

courbes. Si p est fixe, la première se déduit de la seconde par simple dilatation des abscisses dans le rapport p.

Cela est très loin d'être réalisé.

On peut alors calculer, pour chaque densité d obtenue sur la plaque, une valeur p, en comparant le $\log E_0/E$ (à temps de pose fixe t_0) et le $\log t_0/t$ (à éclairement fixe E_0) correspondant à cette densité d. On obtient alors à titre d'exemple le tableau de résultats suivant :

λ (en Å).	$d = 0,1$.	0,5.	1.	1,5.	2.	3.	4.
43000 à 3860....	$p = 0,93$	–	0,94	–	0,95	–	0,96
3810............	0,93	–	0,94	–	0,97	–	1,00
3730............	0,93	–	0,95	–	1,00	1,08	1,15
3660............	0,93	–	0,96	–	1,05	1,15	1,28
3540............	0,93	0,94	0,97	1,05	1,15	1,35	–
3430............	0.87	0.91	0.99	1,17	1,33	–	–
3230............	0,75	0,86	1,04	1,30	–	–	–

Évidemment, les valeurs de p trouvées dépendent non seulement de d, mais aussi de E_0 (ou, si l'on veut, de t_0). En outre nous n'avons étudié qu'un type de plaques (Lumière bleues extra-rapides au gélatino-bromure d'argent). Cependant les très grosses variations de p, dans un intervalle de longueurs d'onde assez restreint, nous ont paru dignes d'être signalées.

RADIOCHIMIE. — *Hétérogénéités dans les cristaux et phosphorescence.* Note de M. **Maurice Curie**, présentée par M. Jean Perrin.

De nombreuses recherches récentes sur la conductibilité à l'obscurité et la photo-conductibilité dans les semi-conducteurs électroniques ont mis en évidence l'importance des niveaux d'hétérogénéité qui existent au sein des niveaux réguliers d'énergie des cristaux [1].

La phosphorescence s'observe précisément dans des corps solides cristallisés qui sont des semi-conducteurs électroniques à la température ordinaire. La phosphorescence de longue durée est liée à la présence de traces d'impuretés et son excitation s'accompagne d'ionisation. Le retour de l'électron de phosphorescence, momentanément fixé dans les niveaux énergétiques du réseau, provoque l'émission de lumière.

Il semble que les *niveaux de fixation momentanée des électrons de phos-*

[1] A.-F. Joffé, *Collection des Actualités scientifiques*, **202**, 1935, p. 55 à 57.

phorescence doivent être des niveaux d'hétérogénéité créés dans le réseau au voisinage de l'impureté. Cette conception permet d'envisager l'électron de phosphorescence comme fixé à proximité du centre phosphorogène excité, alors que si l'électron se trouvait dans une des bandes de niveaux énergétiques communes aux atomes du réseau normal il ne serait plus spécialement attaché à son domaine de départ.

Par ailleurs la considération de ces niveaux d'hétérogénéité permet de préciser une hypothèse que j'ai émise pour rendre compte de l'existence des bandes sélectives d'établissement de la phosphorescence de longue durée des sulfures (bande *d* de Lénard) en envisageant un mécanisme par choc de seconde espèce (1) : lors de l'absorption *d* certains atomes du réseau sont amenés dans un état excité. Il y a alors choc de seconde espèce sur un électron antérieurement détaché d'un centre luminogène et plus ou moins libre, ce qui permet à l'électron de se soustraire au rappel du centre luminogène et de se fixer plus profondément sur des niveaux d'hétérogénéité du réseau.

Cette hypothèse s'appuye notamment sur le fait que les groupes de bandes *d* d'établissement de la phosphorescence se retrouvent très analogues dans un même réseau diluant avec des phosphorogènes très divers (Walter), le samarium en particulier qui donne cependant un spectre d'émission de lignes et de bandes étroites.

Mais, ainsi que je l'ai vérifié dernièrement en utilisant un manochromateur de quartz à grande luminosité, il n'y a d'absorption *d* qu'en présence d'impureté (2) : l'impureté crée dans le réseau des niveaux anormaux d'hétérogénéité et l'absorption *d* peut être attribuée au déplacement d'un électron d'un atome du réseau qui se trouve porté sur un de ces niveaux. On peut envisager ces niveaux d'hétérogénéité comme des transformations des niveaux ordinaires du réseaux et concevoir ainsi la faible influence de la nature du métal phosphorogène, d'ailleurs engagé dans un anion complexe où il est combiné aux anions S^{--}, O^{--} ou halogènes (A. Guntz, R. Schenck).

On pourrait encore chercher à exprimer les idées exposées ici en envisageant la formation et la rupture de liaisons chimiques (du genre coordinence); mais ceci introduit de nouvelles hypothèses sans contre-partie.

---

(1) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1566, et Conférences-rapport de la Société de Physique, *Luminescences des corps solides*, 1934.

(2) Voir aussi R. Tomaschek, *Sitzungsber. Marburg*, 63, 1929, p. 119 et S. Rothschild, *Phys. Zeit.*, 35, 1934, p. 557.

RAYONS X. — *Le rôle de la fente dans la répartition des intensités des raies d'un diagramme de poudre.* Note [1] de M. **Anatole Rogozinski**, présentée par M. Jean Perrin.

1. On détermine habituellement l'angle de Bragg qui correspond à un anneau ou à une raie, dans un diagramme de poudre, en se référant à la position de leur maximum d'intensité. Cette manière de procéder conduit, dans certains cas, à des erreurs dont il faut tenir compte dans les mesures de précision. Nous nous proposons d'examiner ici l'effet d'un facteur, dû à la largeur de la fente utilisée comme collimateur, effet dont nous envisagerons un des aspects très simples. Une étude plus complète paraîtra dans un autre Recueil.

2. Nous admettrons que : 1° le faiseau de rayons X est parallèle et d'intensité uniforme; il est limité par un collimateur en forme d'une fente de largeur $2e$, de longueur infinie et d'épaisseur quelconque; 2° la préparation est constituée par une *bande cristalline* (B) de largeur égale à $2e$, de longueur infinie et d'épaisseur suffisamment faible par rapport à sa largeur pour que les phénomènes d'absorption puissent être négligés; elle est, en outre, disposée normalement au faiseau et se trouve entièrement irradiée par lui; 3° toute la radiation diffractée par chacune des particules de la préparation est rigoureusement localisée dans la direction définie par l'angle correspondant de Bragg : c'est ce que nous appellerons par la suite *réflexion* φ; 4° la plaque photographique (P), parallèle à la bande cristalline, est disposée à une distance D de celle ci.

Considérons d'abord le cas, où la largeur $2e$ de la préparation est infiniment petite. Soit O_1V une direction normale au faiseau et contenue dans (P), O_1 désignant un point quelconque de la trace du faisceau sur la plaque. Une réflexion φ donnerait alors une raie infiniment étroite à une distance (de O_1)

$$R = D \tan 2\varphi. \tag{1}$$

Mais il n'en est plus de même, lorsque la largeur $2e$ a une valeur finie : *La raie devient diffuse et s'étend jusqu'au centre* O_1. *Le maximum d'intensité subit un déplacement.*

Ces phénomènes s'expliquent de la manière suivante. Le rayonnement

---

[1] Séance du 9 décembre 1935.

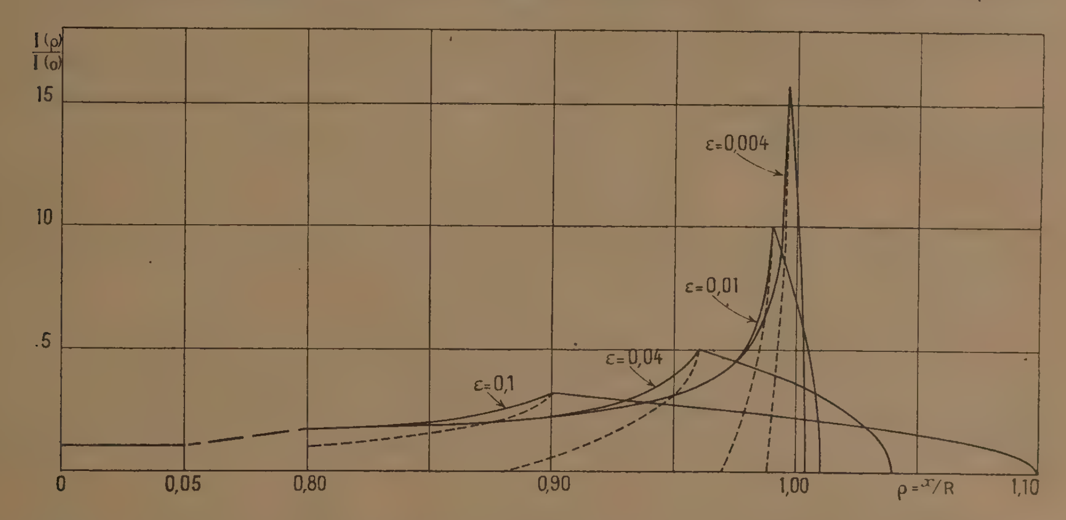
qui parvient à un point quelconque P_1, situé sur O_1V, et tel que

(2) $$O_1P_1 = x = D \tan\alpha,$$

émane non pas d'un seul point de la préparation, mais de toute une portion de celle-ci. *Cette portion est définie par l'intersection de la bande avec le cône d'ouverture* 4φ, *de sommet* P_1 *et d'axe normal à la plaque*. On trouve ainsi que l'intensité au point P_1 a pour valeur (voir figure).

(3) $$I(\rho) = k[\arccos(\rho - \varepsilon) - \arccos(\rho + \varepsilon)] \qquad \left(\rho = \frac{x}{R}, \varepsilon = \frac{e}{R}, k = \text{const.}\right).$$

3. En examinant la courbe ci-dessous qui donne I en fonction de ρ, on



peut constater que le maximum aigu d'intensité ne détermine point la grandeur R et, par conséquent, l'angle de Bragg φ. *Ce maximum se trouve à une distance* $R(1-\varepsilon)$ *du centre* O_1 (¹), de manière que l'erreur commise, en négligeant l'effet de fente, devient

(4) $$\left|\frac{\Delta d}{d}\right| = \frac{1}{2}\cot\varphi\cos^2 2\varphi\,\frac{e}{D},$$

où d désigne la distance réticulaire qui correspond à la réflexion φ.

Notons que, si l'on se sert de la réflexion φ pour déterminer la longueur d'onde correspondante λ (d étant alors connu avec précision), on commet une erreur $|\Delta\lambda/\lambda|$ de même valeur absolue que $\Delta d/d$.

(¹) On peut démontrer de la même façon l'existence d'un faible déplacement du maximum même dans le cas d'un collimateur à trou circulaire.

4. On peut démontrer facilement que le rapport τ, que nous appellerons *taux d'amplification d'intensité*, entre l'intensité maximum $(I_{max})_F$ obtenue en faisant emploi d'une fente, et l'intensité maximum $(I_{max})_T$ que donnerait dans les mêmes conditions un collimateur à trou circulaire de diamètre égal à la largeur $2e$ de la fente, est

$$\tau = \frac{(I_{max})_F}{(I_{max})_T} \simeq 2\sqrt{\frac{1}{\varepsilon}} = 2\sqrt{\frac{R}{e}}. \tag{5}$$

Ainsi donc, l'emploi d'une fente a pour effet d'accroître considérablement l'intensité du maximum d'intensité d'une raie isolée et, par conséquent, de réduire dans le même rapport le temps de pose relatif à la même réflexion. Si l'on prend par exemple $\varepsilon = 0,01$, on trouve $\tau = 20$.

5. On peut supprimer, presque entièrement, la partie diffuse (sur la figure, à gauche du maximum) d'une *raie déterminée*, en donnant à la bande cristalline une longueur

$$h \simeq 4R\sqrt{\varepsilon} = 4\sqrt{Re}. \tag{6}$$

La nouvelle répartition d'intensité qui en résulte se traduit alors par les courbes en traits interrompus sur la figure.

6. Dans la spectrographie des rayons X à l'aide d'un cristal, on doit s'attendre à des effets analogues à ceux qui font l'objet de la présente Note, lorsque le réseau cristallin est affecté d'une perturbation (déformation plastique, structure en mosaïque, etc.), ou encore lorsque le rayonnement X émane d'une source étendue.

RAYONS X. — *Nouvelles données sur les spectres* K *du molybdène et du rhodium.* Note de M. **Horia Hulubei**, présentée par M. Jean Perrin.

L'analyse de clichés obtenus à l'aide d'un grand spectrographe pour rayons X et γ [1] fournit des résultats complémentaires sur les spectres $K\beta$ du molybdène et du rhodium [2], résultats qui peuvent être utiles dans la théorie générale des spectres. Avec des lames courbes de mica ou de quartz [3] ayant 150^{cm} de rayon, la dispersion atteint 1 u. x. par millimètre.

(1) H. Hulubei et Y. Cauchois, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 857.

(2) H. Hulubei et Y. Cauchois, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1294 et **198**, 1934, p. 1222.

(3) H. Hulubei, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1530.

Pour la première fois, à ma connaissance, β_2, β_4 et β_6 sont alors dédoublées dans cette région spectrale, et β_5 pour ces éléments. Malgré le défaut de focalisation les raies normales apparaissent plus fines que ne laissaient prévoir des mesures récentes [1].

β_4 se résout ici à l'œil nu en deux raies distinctes, d'intensités peu différentes, la plus molle étant peut-être elle-même double. Leur identification est difficile, les niveaux extérieurs de ces atomes n'étant pas connus avec précision. Les valeurs données par les spectres mous [2] m'ont fait identifier β_4^{I} à $KN_{IV,V}$. Pour β_4^{II} il intervient peut-être un niveau extérieur de l'atome plus énergique que $N_{IV,V}$, comme ceux qui se manifestent dans l'émission M [3], mais il peut aussi s'agir d'une émission hors diagramme (β''' ?). Les discontinuités K apparaissent plus courtes que β_4^{I}; une faible raie d'émission, peut-être $KO_{II,III}$, se dessine sur chacune.

β_5 est un doublet fin dû aux deux émissions de quadrupôles KM_{IV} et KM_V; la composante longue est la plus faible; la séparation mesurée est un peu plus grande que celle prévisible d'après les spectres L et M. La finesse des composantes est remarquable et s'explique par la nature de cette émission (quadrupôles) : « largeur au demi-maximum de chaque composante », environ pour Mo; 0,12 u. x., soit 3,8 volts; pour Rh, 0,09 u. x., soit 3,8 volts; alors que pour Ag $K\alpha_1$ je trouve 0,22 u. x. soit 8,7 volts.

β_2 (largeur totale environ 0, 35 u. x.) est asymétrique vers les grandes ondes [4]. Les microphotogrammes de spectres de troisième ordre, donnés par un mica de bonne qualité cristalline, révèlent une séparation partielle des composantes KN_{II} et KN_{III}, d'où, pour la première fois, la séparation des niveaux N_{II} et N_{III} pour ces éléments. La mesure des raies KN_{II} a été faite par rapport aux valeurs connues [2] de β_2 considérées égales à KN_{II}.

Les poses longues montrent toutes les raies *hors diagrammes* que nous avions déjà mesurées pour ces éléments et que nous savions être beaucoup plus larges que les raies de dipôles. Certaines sont peut-être résolubles. Il est possible de distinguer ici à la place de β_6 deux émissions voisines mais distinctes; on comprend alors les irrégularités dans le comportement de β_6 et les écarts entre les mesures d'auteurs différents, dans cette région du tableau périodique. La variation de la différence de fréquence rapportée à β_1 pour β'', que l'on connaît pour les atomes légers, fait penser que β_6^{II} ne serait autre que β'' pour les deux éléments étudiés. Les émissions β_6 et β_7,

---

(1) S. K. Allison, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 63.

(2) M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2e Aufl.

(3) M. Siegbahn et T. Magnusson, *Zs. f. Phys.*, 88, 1934, p. 559.

(4) *Loc. cit.*, note (1) de la page précédente.

pour tous les éléments où elles ont été mesurées, semblent dues aux « double sauts électroniques » $KM_{III} + M_I M_{III}$ ou $KM_{III} + M_I M_{II}$ pour β_6, $KM_{II} + M_I M_{II}$ pour β_7, les niveaux énergétiques étant peut-être un peu perturbés par rapport à ceux de l'atome normal. L'intensité du noircissement général augmente sur mes clichés depuis β_2^{II} jusqu'à β_1; on ne peut dire s'il s'agit d'une émission continue ou d'une apparence due à la présence de raies faibles et à la surexposition de β_1. Bloch et Ross [1], négligeant d'ailleurs la présence de β_6 et β_7, avaient cru observer que le fond continu s'intensifie par paliers de β_5 à β_1 et donné une interprétation théorique de ce fait. Les positions des deux premiers paliers mesurés par eux pour le molybdène coïncident avec le commencement de β_6^{I} et de β_6^{II}.

TABLEAU.

Raie.	Passage.	λ	λ u. x.	ν/R exp.	ν/R calc.
Mo K β_2^{I}	KN_{III}	619,698 (S)	—	1470,515	
Mo K β_2^{II}	KN_{II}	—	619,78	1470,31	
Rh K β_2^{I}	KN_{III}	533,96 (S)	—	1706,64	
Rh K β_2^{II}	KN_{II}	—	534,06	1706,30	
Mo K β_4^{I}	$KN_{IV,V}$	618,64 (H. C)	618,73	1472,81	$K\alpha_1 + L\beta_2 = 1473,01$
Mo K β_4^{II}	—	—	618,95	1472,28	
Rh K β_4^{I}	$KN_{IV,V}$	532,94 (H. C)	532,94	1709,89	$K\alpha_1 + L\beta_2 = 1710,02$
Rh K β_4^{II}	—	533,11 (H. C)	533,17	1709,15	
Mo K β_5^{I}	KM_{V}	625,67 (H. C)	625,62	1456,59	$K\alpha_1 + L\alpha_1 = 1456,33$; $K\beta_1 + (M_{III}M_{IV,V}) = 1456,43$
Mo K β_5^{II}	KM_{IV}		625,78	1456,21	$K\alpha_1 + L\alpha_2 = 1456,14$; $K\beta_3 + (M_{II}M_{IV}) = 1456,18$
Rh K β_5^{I}	KM_{V}	540,02 (H. C)	539,92	1687,79	$K\alpha_1 + L\alpha_1 = 1687,57$; $K\beta_1 + (M_{III}M_{IV,V}) = 1687,52$
Rh K β_5^{II}	KM_{IV}		540,09	1687,25	$K\alpha_1 + L\alpha_2 = 1687,24$; $K\beta_3 + (M_{II}M_{IV}) = 1687,14$
Mo K β_6^{I}	—	627,54 (H. C)	627,23	1452,85	$(KM_{III} + M_I M_{III} = 1452,5)$
Mo K β_6^{II}	—		627,71	1451,74	$(KM_{III} + M_I M_{II} = 1451,2)$
Rh K β_6^{I}	—	541,56 (H. C)	541,47	1682,95	$(KM_{III} + M_I M_{III}) = 1683,2$
Rh K β_6^{II}	—		541,76	1682,05	$(KM_{III} + M_I M_{II}) = 1681,4$
Mo lim abs K		618,48 (C. R)	618,52	1473,31	
Rh lim abs K		532,88 (C. R)	532,70	1710,66	
Mo K β_{10}	—	—	650,53	1445,24	
Rh K β_{10}	—	—	544,06	1674,94	

S = Siegbahn; H. C = Hulubei et Mlle Cauchois; C. R = Carlsson et Ray [2].

---

[1] F. BLOCH et P. ROSS, *Phys. Rev.*, **47**, 1934, p. 884.

[2] CARLSSON INGELSTAM et RAY, *Zs. f. Phys.*, **88**, 1934, p. 218.

Au voisinage immédiat de β_1 j'ai observé un nouveau satellite faible dont la mesure est difficile car l'accroissement du temps de pose le fait disparaître dans le voile dû à la surexposition de β_1. Je n'ai pu pointer un satellite visible très près de β_2 vers les grandes ondes.

RAYONS X. — *Nouvelles données sur le spectre* K *du cuivre.* Note de M[lle] **Yvette Cauchois**, présentée par M. Jean Perrin.

Le spectre K du cuivre a fait l'objet de nombreuses études; les raies fortes ont été mesurées avec précision (1). Dernièrement H. Hulubei en a analysé l'émission α *hors diagramme* (2). Des clichés obtenus dans les mêmes conditions expérimentales permettent de coordonner et compléter les observations antérieures pour la région β. La dispersion est ici d'environ 4,7 u.x. par millimètre; le pouvoir de résolution est assez élevé pour révéler la complexité des émissions β_1 et β_5.

L'émission de dipôle $\beta_{1,3}$ est encadrée de deux satellites proches; le plus long β' est aussi le plus intense, le plus net et le plus séparé; le plus court, observé récemment par Bearden et Shaw (3) pour Cu, Zn, Ge et Ga, a été identifié par eux à β''; la variation de la différence de fréquence relative à β_1 pour les éléments légers pour lesquels β'' est connue, ne justifie pas cette identification; il s'agit plutôt de β_{10} décelée par H. Hulubei pour Mo et Rh (4). Kawata (1) situe β'' à 1382,2; à cet endroit mes clichés ne montrent qu'une émission diffuse, peut-être deux raies pâles 1381,3 et 1383,3 (dont la mesure est difficile). Deux raies paraissent en outre sur mes clichés; provisoirement l'une a été identifiée à β_6, l'autre pourtant un peu plus forte, à β_7; des mesures complémentaires pour les éléments de numéro atomique 29 à 37 au delà duquel β_6 et β_7 sont bien étudiées seraient nécessaires. Au delà de β' vers les grandes ondes apparaissent une série de raies floues, d'intensités décroissantes; la raie η de Beuthe (1) n'est pas mesurable.

La raie forte 1378,24 u. x. est généralement attribuée au passage $KM_{IV,V}(\beta_5)$. Cependant les clichés obtenus ici montrent pour la pre-

---

(1) M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2e Aufl.

(2) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 544.

(3) *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 18.

(4) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1356.

mière fois que cette émission est un doublet serré dont la composante longue est un peu plus faible que la plus courte qui est elle-même asymétrique vers les courtes ondes. L'émission globale β_5, β_2 du zinc, étudiée dans les mêmes conditions, montre la même allure générale, mais avec une séparation beaucoup plus complète des deux composantes fortes. Pour le cuivre j'ai donc identifié, par comparaison, le satellite long à β_5 dont je donne la mesure par rapport à la composante courte, identifiée à $\beta_2(KN_{II,III})$ pour laquelle j'ai adopté $\lambda = 1378,24$ [*loc. cit.*, note (1), p. 1359]. L'asymétrie de Cu β_2 et Zn β_2 vers les courtes ondes manifeste peut-être l'émission $KN_{IV,V}(\beta_4)$; les séparations β_2, β_4 seraient alors pour les deux éléments de l'ordre de 0,3 u. x. Enfin certains clichés fins montrent un dédoublement partiel de $\beta_{1,3}$, ce qui donne pour la première fois l'ordre de grandeur de la séparation $M_{II}M_{III}$ dans cette région du tableau périodique.

Vers les courtes ondes par rapport à β_2 deux raies bien séparées se dessinent nettement, même après des poses courtes. L'une est β'''. L'autre β'''_{II} est donnée ici pour la première fois; on ne peut dire s'il s'agit de β'''', connue pour quelques éléments beaucoup plus légers. Une série de bandes floues, peu contrastées, s'étendent très loin vers les courtes ondes et doivent être dues, pour la plus grande part, à l'absorption propre dans l'anticathode, l'excitation ayant eu lieu sous au moins 40 KV. Cependant une étude approfondie dirait peut-être si des processus d'émission ne jouent pas concuremment pour produire ces apparences, surtout au voisinage immédiat de la discontinuité principale d'absorption. J'ai refait des spectres d'absorption en plaçant une feuille de cuivre rouge laminée ($0^{mm},02$ d'épaisseur) sur la fenêtre de sortie d'un tube à anticathode de tungstène. Dans la discontinuité d'absorption la chute d'intensité se fait en deux temps : une première discontinuité K_1, très nette, est suivie d'une deuxième, K_2, peut-être elle-même double. La comparaison des longueurs d'onde montre que β''' et β'''_{II} se placent à la base des discontinuités K_1 et K_2 du côté des courtes ondes. Il n'est donc pas impossible que K_1 et β''' et de même K_2 et β'''_{II} mettent en jeu les mêmes niveaux de l'atome respectivement dans l'absorption et dans l'émission. Pour le cuivre le niveau $N_{II,III}$ lui-même est encore vide d'électron et β_2 est une raie *semi-optique;* β''' et β'''_{II} correspondent peut-être à la combinaison du niveau K avec des niveaux optiques encore moins profonds que $N_{II,III}$; ces raies, ainsi peut-être que certaines des bandes floues de fréquences encore plus grandes, dont j'ai parlé plus haut, ne pourraient-elles être émises lors du remplissage du niveau K, initialement ionisé, par des électrons complètement extérieurs à

l'atome dont les énergies seraient quantifiées (électrons de conductibilité)? β''' a été attribuée à l'émission d'atomes multiplement ionisés [*loc. cit.*, note (¹), p. 1359].

TABLEAU.

29 Cuivre :	λ.	ν/R.	Observations d'autres auteurs.
$\beta_3 = KM_{II}$	1389,74	655,712	–
$\beta_5 = KM_{IV,V}$	1378,68	660,972	–
β_0 (?)	1405,7 1404,9	648,26 648,62	Beuthe η 1407,3
	1396,7	652,44	–
	1395,6	652,96	–
	1393,72	653,83	–
	1392,48	654,42	Dauvillier 1392,8
β'	1390,73	655,245	Dauvillier 1389,8 Bearden Shaw 1390,7
β_{10} (?)	1388,50	656,298	Bearden Shaw β'' 1388,4
β_7 (?)	1384,5	658,19	–
β'' (?)	1383,4 1381,3	658,72 659,72	Kawata β'' 1382,19
β_6 (?)	1380,2	660,24	–
β'''	1376,92	661,817	Dauvillier 1376,0 Bearden Shaw 1376,8
$\beta'''_{II}[\beta''''(?)]$	1376,06	662,23	–
Absorption K { K_1	1377,98	661,308	Lindh { 1378,08
Absorption K { K_2	1376,3	662,12	Lindh { 1377,0
30 Zinc :			
$\beta_5 = KM_{IV,V}$	1281,91	710,869	Beuthe 1281,9 Bearden Shaw 1282,22

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur quelques propriétés des séries radioactives.* Note de M. É. **Lopoukhin**, présentée par M. Jean Perrin.

La désintégration radioactive étant strictement liée à la structure du noyau atomique, il est d'un certain intérêt de poursuivre, même d'une façon tout à fait formelle, les différentes phases que présente cette désintégration au point de vue d'un des modèles du noyau. D'après un des récents modèles, dû à F. Perrin (¹), le noyau est composé de $(A-2Z)$ neutrons et $Z/2$ particules α, si Z est pair, ou de $(A-2Z+1)$ neutrons,

(¹) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1343.

[Z/2] particules α et un proton libre, dans le cas où Z est impair, Z et A signifiant respectivement le numéro atomique et massique de l'élément et [Z/2] l'entier de la demi de Z.

En se basant sur ce modèle et en adoptant les formules citées aux noyaux de tous les éléments radioactifs connus, on peut constater dans toutes les trois séries de U — Ra, Th et Ac, l'existence de trois phases symétriques de la désintégration radioactive. La première phase qui comprend les éléments en commençant de UX, Th et UY jusqu'à Io, Rd Th. et Rd Ac, présentant une désintégration α et deux β, a pour résultat final la perte de quatre neutrons, laissant le nombre des particules α intact. Dans la seconde phase, à partir de Io, Rd Th et Rd Ac et finissant par Ra B, Th B et Ac B, il se produit une perte de quatre particules α, tandis que le nombre des neutrons reste toujours le même. Enfin, dans la troisième phase à double désintégration formée des éléments placés entre Ra B, Th B et Ac B et Ra D et les produits finals Th D et Ac D, il s'effectue de nouveau une perte de quatre neutrons sans changement de nombre des particules α. Dans la série U — Ra ces trois phases sont précédées d'une perte d'une particule α par UI, vu que cet élément en contient une en plus que Th et UI, et suivies encore par une phase III *bis*, composée des éléments à partir de Ra D jusqu'au produit final Ra G, dans laquelle une perte de quatre neutrons a lieu, le nombre des particules α restant le même.

Les mêmes phases I, II et III ont lieu pour les séries de Th et d'Ac avec le même nombre de particules α dans les noyaux et le nombre des neutrons diminué de 2 pour la série de Th et de 3 pour celle d'Ac.

Outre ces phases de désintégration radioactive, qui paraissent être une des propriétés des plus caractéristiques de cette désintégration, qu'on peut noter comme une règle de la perte consécutive de quatre particules, il est facile d'établir encore les conditions suivantes de la désintégration, en se basant toujours sur le même modèle de noyau :

1° Le nombre des neutrons (N_n) dans les noyaux de tous les éléments radioactifs est compris dans les limites $N_\alpha \leq N_n \leq N_\alpha + 9$, N_α étant le nombre des particules α dans le noyau.

2° Les éléments aux plus bas numéros atomiques (81 et 82), qui contiennent dans leur noyau $40\alpha + p$ et 41α éprouvent seulement une désintégration β à condition que $N_n \geq 46$. Les isotopes de ces éléments ayant un moindre nombre de neutrons ne sont pas radioactifs.

3° Les éléments à numéro atomique 83, au noyau contenant $41\alpha + p$, qui se trouvent dans l'intervalle entre les éléments présentant une désinté-

gration β et ceux des numéros atomiques plus élevés, capables de désintégration α, sont soumis à une double désintégration à condition que $N_n \geqq 46$; si $N = 45$, il s'effectue seulement une désintégration β (Ra^{210}_{83}); si $N_n < 45$, l'isotope n'est pas radioactif (Bi^{209}_{83}).

4° A partir des éléments contenant dans leur noyau pas moins de 42 particules $\alpha (z \geqq 84)$ tous les isotopes des éléments comme désintègrent en émettant des particules α à condition que $N_n \leqq 50$; dans le cas où $N_n > 50$ ces éléments produisent une émission β. Les seules exceptions de cette règle sont

$$Ac^{227}_{89} = 50n + 44\alpha + p(\beta),$$
$$Th^{232}_{90} = 52n + 45\alpha(\alpha)$$

et

$$UI^{238}_{92} = 54n + 46\alpha(\alpha),$$

une exception pour chaque série.

Ce nombre 50 qui sert de limite à la quantité des neutrons déterminant le caractère de la désintégration, comme il est facile à voir, est égale à la moitié du nombre total des particules du noyau de UI, le nombre maximum pour les éléments connus. Par conséquent et conformément à la règle de la perte de quatre particules trouve aussi sa raison d'être le nombre 46 qui sert de limite inférieure à la quantité des neutrons des éléments radioactifs de bas numéros atomiques.

Il faut remarquer que la règle de la perte de quatre particules établie sur la base du modèle du noyau choisi s'adapte parfaitement à un autre modèle fait de neutrons et de protons proposé par Heinsenberg [1]. On doit seulement avoir en vue que la perte de 8 protons et 8 neutrons qui s'effectue dans la deuxième phase est équivalente à la perte de 4 particules α.

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Sur l'accord des bilans d'énergie nucléaires avec les masses expérimentales des éléments légers.* Note de M. **Louis Cartan**, présentée par M. Maurice de Broglie.

On sait que les masses des corps simples, exprimées dans l'échelle physique $^{16}O = 16$, sont approximativement des nombres entiers : chacun d'eux est composé d'un nombre entier de constituants élémentaires (neutrons et protons) dont la masse est voisine de l'unité. On sait aussi

(1) *Zeits. f. Phys.*, 77, 1932, p. 1.

que la masse d'un corps stable est légèrement inférieure à la somme des masses de ses constituants. Ce *défaut de masse* mesure l'énergie de liaison des constituants élémentaires dans le noyau par application de la formule d'Einstein exprimant l'équivalence entre la masse et l'énergie

$$W = mc^2;$$

0,001 unités de l'échelle des masses correspondent à $0,93.10^6$ électrons-volts.

D'excellentes mesures des masses isotopiques ont été effectuées au spectrographe de masse par Aston (1) et Bainbridge (2) principalement, avec une précision de l'ordre du dix-millième. Pour les éléments légers l'erreur possible est de l'ordre du million de volts, donc faible. D'autre part, lors des transmutations nucléaires, l'énergie absorbée ou émise par les corps bombardés ou produits est la balance des énergies de liaison mises en jeu et est souvent mesurable avec une bonne précision. Il est facile de la comparer au *bilan d'énergie* qui résulte des mesures directes de masses. Or cette comparaison n'est pas toujours favorable. Dans plusieurs cas le désaccord excède largement les limites d'erreurs annoncées par les expérimentateurs.

C'est pour résoudre ce désaccord que deux essais ont été tentés presque simultanément par Bethe (3) d'une part, Oliphant, Kempton et Lord Rutherford (4) d'autre part. Sans remettre en cause l'ensemble des mesures de masses, ces quatre auteurs partent d'une remarque commune : seule la masse de l'hélium a été déterminée directement par rapport à l'étalon $^{16}O = 16$. La détermination des masses des autres éléments dépend dans une plus ou moins large mesure de celle de cette masse initiale. Une légère erreur sur cette première mesure retentit donc, sur chacune des suivantes, de quantités qu'il est aisé de calculer.

Oliphant et ses collaborateurs appliquent ce tableau de corrections au bilan d'énergie de la réaction nucléaire :

$$^{9}Be + {}^{1}H = {}^{6}Li + {}^{4}He$$

---

(1) *Mass Spectra and Isotopes*, London, 1933.
(2) *Phys. Rev.*, **42**, 1932, p. 1; **43**, 1933, p. 103, 367, 424; **44**, 1933, p. 56, 57.
(3) *Phys. Rev.*, **47**, 1935, p. 633, 795.
(4) *Proceed. Roy. Soc. London*, A, **150**, 1935, p. 241.

et proposent de remplacer la masse d'Aston He = 4,00216 par la nouvelle valeur He = 4,0034. Bethe propose He = 4,00336 en établissant le contact entre l'hélium et l'oxygène par le moyen d'une chaîne de réactions nucléaires. Mais cette méthode ne peut être regardée comme très précise, car on y additionne les incertitudes de sept bilans d'énergie qui ne sont pas toujours bien connus. Quant au tableau de corrections d'Oliphant, il s'est montré sujet à revision en ce qui concerne le carbone et le béryllium, depuis qu'Aston, dans un travail récent (1), a modifié ses nombres primitifs. Or la correction du béryllium joue un rôle essentiel dans le calcul d'Oliphant.

Nous avons repris et modifié le tableau d'Oliphant, en tenant compte du dernier travail d'Aston et procédant à une revision systématique des principales mesures de masses et de leurs limites d'erreurs. Sur cette base et en utilisant certaines valeurs fournies par les spectres de bandes, nous avons déterminé indépendamment quatre valeurs de la correction à apporter à la masse de l'hydrogène H = 1,00778 (elle-même liée à He = 4,00216), par le moyen des réactions nucléaires suivantes, choisies parmi une trentaine comme les plus sûres pour ce calcul :

Réaction nucléaire.	Correction sur H $\times 10^5$.
$^{11}B + {}^{1}H = 3.{}^{4}He$	$+29\ (\pm 13)$
$^{9}Be + {}^{1}H = {}^{6}Li + {}^{4}He$	$+42\ (\pm 17)$
$^{10}B + {}^{2}H = 3.{}^{4}He$	$+16\ (\pm 24)$
$^{10}B + {}^{2}H = {}^{11}B + {}^{1}H$	$+34\ (\pm 10)$

Les deux derniers nombres sont moins sûrs. Tous concordent cependant sur une valeur moyenne 32 ± 8. On peut voir dans cette concordance une nouvelle confirmation expérimentale de l'équivalence entre la masse et l'énergie.

Nous proposons donc le tableau suivant des masses des atomes légers (2) :

$^{1}n = 1,0083$ (3) $\pm 0,0005$,	$^{7}Li = 7,0167 \pm 0,0012$,
$^{1}H = 1,00810 \pm 0,00010$,	$^{9}Be = 9,0152 \pm 0,0010$,
$^{2}H = 2,0143 \pm 0,0002$,	$^{10}B = 10,0141 \pm 0,0009$,
$^{4}He = 4,0034 \pm 0,0003$,	$^{11}B = 11,0109 \pm 0,0010$,
$^{6}Li = 6,0166 \pm 0,0010$,	$^{12}C = 12,0037 \pm 0,0010$.

(1) *Nature* (London), **135**, 1935, p. 541.

(2) Les limites d'erreurs citées n'ont qu'environ 1 chance sur 20 d'être dépassées; elles donnent donc plus de sécurité que l'erreur probable habituellement indiquée..

(3) CHADWICK et GOLDHABER, *Nature* (London), **134**, 1934, p. 237.

Ce tableau ne diffère sensiblement de celui d'Oliphant que par les masses du carbone et du béryllium. Cette dernière n'est cependant pas assez élevée pour que la question de la stabilité de cet élément puisse être raisonnablement remise en cause. En effet

$$^{4}_{2}\mathrm{He} + ^{4}_{2}\mathrm{He} + ^{1}_{0}n = 9,0151 \pm 0,0011.$$

Il est seulement probable que la masse de Bainbridge (1) est un peu forte et que l'énergie de liaison du noyau de béryllium est faible (2).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le potentiel d'oxydoréduction de la réductone.* Note de M. **René Wurmser** et Mme **Nélicia Mayer**, présentée par M. Georges Urbain.

Des recherches préliminaires (3) ont montré que la forme énolique de l'aldéhyde tartronique OH.CH:C(OH).CHO, désignée sous le nom de réductone par v. Euler et Martius, s'oxyde réversiblement en présence d'iode. Nous avons pu maintenant faire l'étude quantitative de l'équilibre entre la réductone et son produit d'oxydation qui est le propanone-dial OHC.CO.CHO ou son hydrate.

Les leucodérivés de matières colorantes électroactives ont une très grande mobilité chimique, et l'on peut, en les mettant en présence de la réductone oxydée, obtenir rapidement un état d'équilibre qu'une mesure électrométrique permet de définir exactement. La rapidité de la mise en équilibre est importante à cause de la stabilité assez faible de la réductone.

La concentration de la réductone dans les solutions employées était 10^{-3} ou $0,5.10^{-3}$ moléculaire, celle du leucodérivé (mono- et di-sulfonate d'indigo, bleu d'alizarine) 10^{-3} à 10^{-4} M. Les solutions contenaient en outre des tampons de phosphates ou d'acétate de sodium, suivant l'activité des ions H^+ que l'on voulait obtenir.

La variation du potentiel E_H était suivie, pendant 2 à 3 jours, jusqu'à ce que l'équilibre fut atteint. On calculait alors, grâce à des déterminations préalables (à la température des expériences, 38° C.) des potentiels normaux

---

(1) Bainbridge, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 367.

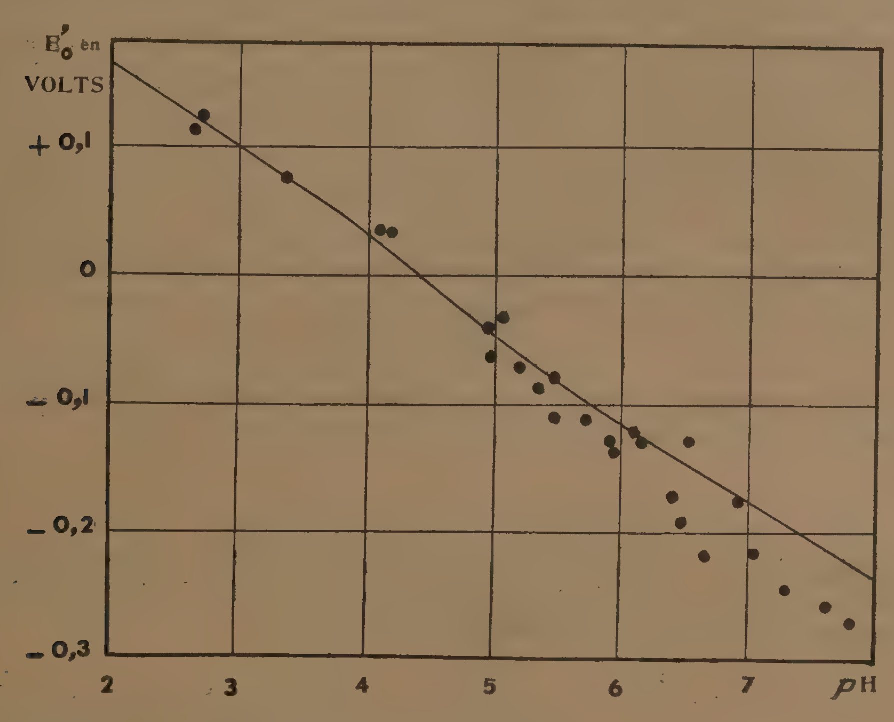
(2) Cf. Chadwick et Goldhaber, *Proceed. Roy. Soc. London*, A, 150, 1935, p. 479.

(3) R. Wurmser et J. A. de Loureiro, *Journ. Chimie physique*, 31, 1934, p. 419.

des colorants employés, la concentration $\mathcal{I}_0$ du leucodérivé réoxydé. On pouvait ainsi, connaissant la concentration initiale x de la réductone oxydée par l'iode, obtenir le potentiel normal E'_0, au pH de l'expérience, du système réductone ⇌ oxyréductone. On a, R étant la constante de la loi des gaz, T la température absolue et $\mathcal{F}$ le faraday,

$$E'_0 = E_H + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{\mathcal{I}_0}{x - \mathcal{I}_0}.$$

Les valeurs de E'_0 ainsi trouvées en fonction du pH sont portées sur le diagramme de la figure.



La courbe tracée admet l'équation théorique

$$E_H = E_0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln [H^+] - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{S_r}{S_0} - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{K' + [H^+]}{K + [H^+]}.$$

où E_0 est le potentiel normal du système réductone ⇌ oxyréductone, S_r et S_0 les concentrations totales des ions et des molécules de chacun de ces corps, K et K' leurs constantes de dissociation acide. On a établi la courbe d'après les points expérimentaux en milieu acide, en admettant que la réductone réduite a une constante de dissociation acide $K = 10^{-5}$

(d'après v. Euler et Martius), et que son produit d'oxydation a une constante de dissociation acide encore plus élevée $K = 10^{-3,7}$ (ce qui correspond à des déterminations encore non publiées de M. Carpini). La courbe figurée dans le graphique correspond à l'équation

$$E'_0 = +0,282 + 0,06 \log[H^+] - 0,03 \log \frac{10^{-3,7} + [H^+]}{10^{-5} + [H^+]} \text{ volt.}$$

Le potentiel normal à pH = 0 du système réductone ⇄ oxyréductone est donc, à 38°C., + 0,282 volts.

La courbe s'écarte nettement à partir de pH 6 des points expérimentaux, qui deviennent eux-mêmes plus dispersés par suite de l'instabilité du produit d'oxydation dans cette région d'alcalinité commençante, instabilité que nous avons d'ailleurs observée par des expériences directes.

Nous avons également vérifié qu'après réduction au moyen des leucodérivés, la réductone qui avait été traitée par l'iode était bien régénérée. Pour cela nous avons déterminé le spectre d'absorption ultraviolet de ce produit après séparation de la matière colorante par relargage. La variation de ce spectre avec le pH est très caractéristique, car, de part et d'autre du point qui correspond à la constante de dissociation, son maximum passe de 2800 Å (pH 5) à 2670 Å en milieu acide, et 2900 Å en milieu neutre ou alcalin. L'identité des spectres de la réductone initiale et de la réductone régénérée confirme la réversibilité de l'oxydation de ce corps.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Filtration de quelques poudres minérales en suspension dans l'eau et dans diverses solutions aqueuses.* Note de Mlle **Paulette Berthier**, présentée par M. Marcel Delépine.

1. Spring [1] a montré autrefois que le pouvoir détersif du savon s'exerçait non seulement vis-à-vis des corps gras mais encore vis-à-vis d'un certain nombre de substances minérales (noir de fumée, oxyde de fer, bioxyde de manganèse) : il a effectivement constaté, par filtration sur du papier à filtrer ordinaire, que les particules de diverses suspensions aqueuses, qui sont arrêtées par le filtre, traversent celui-ci si l'on ajoute à la suspension une quantité convenable de savon. Cependant il n'a constaté ce phénomène

[1] *Bull. Ac. Roy. de Belg.*, **2**, 1909, p. 187 et *Bull. de la Soc. chim. de Belg.*, **29**, 1910, p. 17.

que pour l'addition de savon ordinaire et n'a pas donné de valeur numérique permettant d'en apprécier l'intensité; de plus, quelques auteurs ont voulu le rattacher à l'abaissement de la tension superficielle de l'eau produit par le savon. Aussi nous a-t-il paru intéressant de reprendre les expériences de Spring en vue de les généraliser et de rechercher si les résultats qu'il avait obtenus peuvent ou non être intégralement rattachés à la propriété tensio-active des savons.

2. Comme corps pulvérulents, nous avons utilisé le noir de fumée complètement dégraissé suivant la technique indiquée par Spring, le colcothar, la céruse, et nous avons examiné l'action qu'exerce sur la filtration, non seulement un savon (oléate de sodium), mais divers sels à anions polyvalents (citrate, carbonate, sulfate et tartrate de sodium, ferrocyanure et arséniate de potassium). Nos expériences ont été faites avec du papier à filtrer, marque Durieux n° 111, exempt de cendres pesant 725^{mg} pour un diamètre de 110^{mm}. La filtration sur entonnoir Büchener était accélérée par action d'une trompe dont on réglait le débit de manière à réaliser la filtration dans un temps toujours le même. Le filtrat fourni par la suspension était comparé à l'eau ou à la solution saline utilisée au moyen d'un spectrophotomètre fonctionnant sous une radiation donnée, qui permettait de déterminer la richesse de la suspension en particules.

Le tableau suivant résume les mesures faites pour étudier l'action de l'oléate et du citrate de sodium sur la filtration du colcothar : 100^{mg} de colcothar en poudre étant introduits dans 50^{cm^3} d'eau distillée ou 50^{cm^3} d'une solution d'oléate ou de citrate de concentration *c* en grammes par litre, la suspension était agitée pendant 30 minutes (45 tours à la minute), puis filtrée; le filtrat observé au spectrophotomètre de Féry présentait un pouvoir absorbant A évalué en divisions de l'appareil pour une épaisseur de 1^{cm}, la tension superficielle τ (exprimée en dynes : cm) a été mesurée au moyen d'un compte-gouttes de Duclaux.

Oléate de Na.			Citrate de Na.		
c.	A.	τ.	*c*.	A.	τ.
0	8	73	0	8	73
0,1	13	71,5	0,1	20	»
1	47	36,8	0,25	39	»
1,5	56	36,7	0,5	42	»
2,5	70	36,4	1	48	»
3	108	36,3	5	68	»
5	110	35,6	10	15	»
10	110	35	20	15	»

Dans le cas de l'oléate de sodium, la richesse du filtrat en particules croît avec l'abaissement de la tension superficielle produit par le savon. Cependant, il ne semble pas exister de lien entre la filtrabilité du colcothar à travers le papier à filtrer et la tension superficielle du liquide où il est en suspension : d'une part l'addition à l'eau de diverses autres substances tensio-actives (alcool isoamylique, camphre, terpinéol) ne favorise pas le passage du colcothar à travers le papier à filtrer et, d'autre part, l'addition de citrate trisodique, qui n'abaisse pas la tension superficielle de l'eau, favorise le passage du colcothar et fournit des résultats tout à fait comparables à ceux que donne l'oléate bien qu'un peu peu moins intenses. Le pouvoir absorbant du filtrat et par suite sa richesse en colcothar semble passer par un maximum pour une concentration en citrate trisodique voisine de $0^g,1$ par litre. Un certain nombre d'autres sels (carbonate, sulfate et tartrate de sodium, ferrocyanure et arséniate de potassium) ont donné des résultats beaucoup moins nets que le citrate trisodique; cependant, pour une certaine concentration de ces sels, on observe le passage d'une petite quantité de colcothar à travers le filtre.

3. Il paraît vraisemblable d'attribuer l'accroissement de filtrabilité déterminé par l'oléate et par les sels à anions polyvalents à la fixation de l'anion de ces sels sur les particules en suspension, ce qui a pour effet de leur communiquer une électrisation négative et de réduire leur adsorption par la cellulose qui, au contact de l'eau, possède elle aussi une électrisation négative. Cette interprétation a le mérite de rattacher le phénomène précédent à celui de l'ascension capillaire des solutions colloïdales à travers le papier à filtrer, ascension qui, dans le cas des colloïdes à granules positifs, est fortement favorisée par l'addition d'électrolytes à anions polyvalents [1], même sans action sur la tension superficielle [2].

---

[1] A. Boutaric et M. Peyraud, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1218 et **198**, 1934, p. 651.

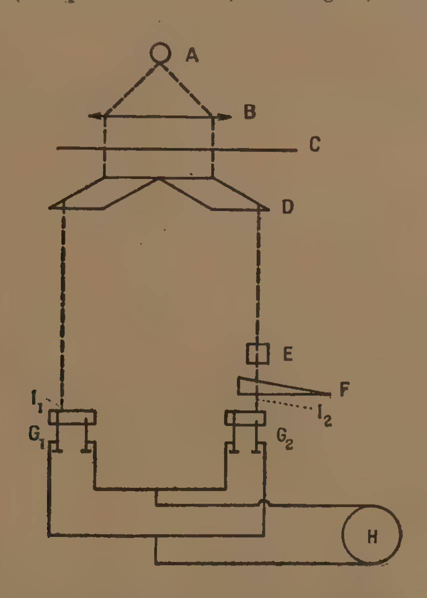
[2] C. Achard et A. Boutaric, *Bull. Ac. de Médecine*, **113**, 1935, p. 532.

PHYSICOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Un électrophotomètre à cellules à couche d'arrêt destiné à l'opacimétrie pratique.* Note (¹) de M. **Paul Meunier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La mesure des facteurs d'absorption lumineuse des solutions troubles ou colorées, qui est à la base des dosages dits opacimétriques ou colorimétriques s'introduit de plus en plus en chimie analytique. Pour obtenir dans ces déterminations un peu plus de précision et de fidélité qu'avec l'œil, nous nous sommes adressé aux cellules dites à couche d'arrêt, dont l'utilisation est d'une simplicité très avantageuse. Nous avons envisagé diverses solutions et nous décrirons ici seulement celle qui a répondu à nos exigences.

Système optique. — Il se compose de :

A, une source lumineuse (lampe de 12 volts, 50 bougies, alimentée par le secteur);



B, une lentille qui forme l'image du filament de A loin derrière le plan des cellules G_1 et G_2;

C, un écran monochromatique;

D, deux prismes jumelés à double réflexion totale, qui produisent deux faisceaux lumineux;

(¹) Séance du 9 décembre 1935.

E, une cuve absorbante de densité D placée sur le trajet de l'un des faisceaux;
F, un coin gradué placé sur le même faisceau.

A la division o, la densité optique du coin est de 0,5 à la dernière division de 0,1. Ce coin très étalé a été obtenu par photographie [1].

Circuits électriques. — Ils comprennent : 1° deux cellules photoélectriques à couche d'arrêt (type Bernheim, 1935), G_1 et G_2, recevant les faisceaux d'intensités respectives I_1 et I_2, par deux fenêtres de 1^{cm^2} chacune, et montées en opposition; 2° un galvanomètre à cadre mobile, de 200 ohms, H, permettant de déceler un courant de 0,01 microampère résultant des effets photoélectriques des cellules.

Pratique des mesures. — Elle consiste à maintenir I_2 constant [2], et pour cela à annuler le courant résultant des deux façons suivantes :

1° sans cuve et le coin étant à o, en modifiant convenablement le système optique (déplacement de B et de D);

2° avec la cuve absorbante, par déplacement du coin jusqu'à la division n, sans modifier autrement le système optique.

Il est aisé de connaître ensuite la densité cherché D en se reportant au point d'abscisse n sur la courbe d'étalonnage du coin. Si d_0 et d_n sont les densités du coin à o et à la division n, on a toujours $D + d_n = d_0$. D'où l'on tire $D = d_0 - d_n$.

Théorie. — Pour la cellule G_1 on peut représenter le courant i_1 débité sous l'effet d'une intensité lumineuse moyenne I_1, la surface d'éclairement étant constante, par une expression telle que $i_1 = k I_1 [1 - f(I_1)]$. De même pour la seconde cellule on écrira $i_2 = k' I_2 [1 - \varphi(I_2)]$, $f(I)$ et $\varphi(I)$ étant des fonctions faiblement croissantes, nulles à l'origine. La fidélité de notre appareil repose sur le fait que la relation $k I_1 [1 - f(I_1)] = k' I_2 [1 - \varphi(I_2)]$ se conserve pendant la durée de la mesure. Cela est d'une part à ce que les cellules débitant extrêmement peu ne se « fatiguent » pas, et d'autre part à ce que les variations de voltage du secteur qui changent I_1 et I_2 dans le même rapport ne modifient pas sensiblement la valeur des fonctions $f(I_1)$ et $\varphi(I_2)$. Si l'on change les intensités lumineuses dans le rapport 1 à 1,5, la relation précédente est encore exacte. Or les variations dues au secteur n'atteignent jamais cette amplitude. Mais pour des variations plus importantes des intensités, la fidélité n'est plus assurée à 1 pour 100 près.

---

[1] Grâce à l'habileté de M. Jeantet, photographe de l'Institut Pasteur.

[2] Solution déjà adoptée par Fleury et Boutry dans les *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1013, mais appliquée à des cellules photo-émissives pour des recherches de haute précision.

La reproductibilité de nos mesures est de 1 pour 200. Quant à la précision obtenue sur D elle dépend évidemment de la précision avec laquelle on a étalonné le coin. Elle peut être de 1 pour 200 en valeur relative.

Applications. — L'appareil que nous venons de décrire permet d'aborder avec sécurité l'étude des dosages colorimétriques. Pour l'étude des dosages des solutions troubles, nous avons voulu profiter d'une suggestion déjà ancienne due à M. Chéneveau et Boussu ([1]). Notre appareil peut être placé verticalement ou horizontalement à volonté. Dans la première position, on évite l'effet de la chute des particules dans l'étude de la naissance et le grossissement des grains, dans l'autre cas on peut au contraire suivre la chute du précipité dans la solution.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode rapide de détection des gaz de combat.* Note de MM. **André Kling** et **Maurice Rouilly**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

En raison de la complexité que présenterait, à l'heure actuelle, le problème de la détection et du dosage des agents agressifs que pourrait contenir une atmosphère gazeuse, l'utilisation d'un appareil unique, fonctionnant automatiquement, du genre de celui imaginé par l'un de nous, et qui fut en service de 1915 à 1918, ne pourrait plus être conçue sans l'intervention de chimistes.

Or nombreux pourraient être les cas où il importerait, en un temps très court, à l'aide d'une méthode simple, susceptible d'être appliquée par la première personne venue, de pouvoir reconnaître si une atmosphère suspecte présente, ou non, des dangers pour les êtres qui auraient à vivre à son contact. C'est une des solutions possibles de ce problème que nous proposons ci-dessous.

Rappelons que les agents agressifs, du fait des réactions physiologiques différentes qu'ils provoquent de la part des organismes vivants, peuvent se classer sous les rubriques suivantes : Suffocants — Vésicants — Lacrymogènes — Toxiques généraux. Il nous a paru logique de chercher, pour chacun de ces quatre groupes, à utiliser un réactif général doué d'une sensibilité suffisante qui, dans une atmosphère pouvant le contenir, permette de déceler la présence de l'un quelconque des agents agressifs

---

([1]) *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 1296.

susceptible de provoquer la réaction physiologique caractéristique du groupe auquel il appartient.

L'un de nous ([1]) a démontré, en ce qui concerne les représentants du groupe dit des agents suffocants, le rôle que, dans la production de l'irritation et dans celle de l'œdème pulmonaire, jouaient les modifications physico-chimiques subies par les matières grasses pulmonaires, lorsque le cholestérol libre qu'elles contiennent s'était partiellement transformé, par réaction avec ces agents, en produits d'addition, ou d'esthérification.

Des recherches actuellement en cours, mais dont l'état d'avancement ne permet pas encore la publication, paraissent nous amener à cette conclusion que les processus chimiques suivant lesquels certains agents provoquent la vésication, présenteraient d'assez étroites analogies avec ceux suivant lesquels se réalise l'œdème aigu du poumon chez les gazés. Si donc les agents suffocants et ces agents vésicants sont susceptibles de déclancher, dans les cellules vivantes, des chaînes de réactions comparables, il est logique, en première approximation, de les réunir en un seul groupe justiciable du même réactif général. Or, les parentés physiologiques et chimiques que manifestent les divers individus connus appartenant à ce groupe général sont déterminées par un fait, à savoir : que chacun d'entre eux possède au moins un atome d'halogène libre, ou très labile et par conséquent fortement réactif ([2]), lequel, au contact des éléments des cellules, réagit sur certains de leurs constituants, en particulier sur les stérols qui se rencontrent dans les lipides les imprégnant ([3]). Ce sera donc l'une des réactions propres à déceler, dans les molécules, l'existence d'atomes d'halogène, ou de groupements électronégatifs actifs qui devra nous permettre de dépister l'agressivité suffocante ou vésicante que pourrait posséder une atmosphère, du fait que l'un de ces agents agressifs susmentionnés aurait pu lui être mélangé.

A cet effet, le procédé qui nous a paru le plus simple pour atteindre le résultat cherché consiste à mettre en évidence la variation importante de la valeur du pH que subit l'eau en hydrolysant les molécules chimiques contenant de semblables atomes d'halogènes, ou de radicaux électro-

---

([1]) André Kling, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1782.

([2]) Ou un radical fortement électronégatif.

([3]) Nous justifierons cette manière de voir en faisant remarquer que les oxydes d'arsenic, les organo-arsénicaux non halogénés, l'acide cyanhydrique, l'oxyde de vinylarsine, ne sont que toxiques généraux, alors que leurs dérivés halogénés sont simultanément toxiques généraux et suffocants, ou vésicants.

négatifs actifs. Le calcul démontre, et l'expérience vérifie que des quantités de phosgène, de chloroformiates de méthyle chlorés, de carbonate de méthyle hexachloré, d'ypérite, de lewisite, de chlore, de brome, etc., en quantités de l'ordre de 1 à 2×10^{-5} g, lorsqu'elles réagissent sur 10^{cm^3} d'eau distillée, en font baisser le pH de 2 à 3 unités. Cette variation du pH peut être instantanément mise en évidence au moyen d'un indicateur convenablement choisi, en l'espèce par le bleu de bromophénol, qui colore l'eau en violet tant que son pH est supérieur à 4,7, mais qui vire au jaune lorsque celui-ci s'achemine dans une zone comprise entre 4,7 et 3. En disposant, dans un barbotteur, 10^{cm^3} d'eau distillée, additionnée, par litre, de 10^{cm^3} de la solution de bromo-thymol bleu, de Clarke, et en y faisant, à raison de 2 à 3 bulles à la seconde, passer de l'air chargé, à des taux variés, en divers gaz de guerre susmentionnés, nous avons vérifié que, dans les atmosphères ainsi obtenues, la présence de ceux-ci pouvait y être décelée, même lorsque ces gaz s'y trouvaient à des concentrations inférieures, ou tout au plus égales à celles pour lesquelles ces atmosphères commencent à atteindre le seuil d'agressivité.

Ainsi que nous l'avons reconnu ([1]), si, après passage de 8 à 10 litres de l'atmosphère sur laquelle on opère, la teinte du liquide n'a subie aucun virage, on peut en conclure que cette atmosphère ne contient aucun des produits agressifs que la méthode est chargée de déceler, ou tout au moins qu'elle ne les contiendraient qu'à des taux permettant de considérer cette atmosphère comme dépourvue de nocivité.

Il est à remarquer que cette méthode ne peut s'appliquer à des dosages de produits agressifs, en raison de la différence de vitesses des réactions d'hydrolyse que subissent les divers agents agressifs sur lesquels on peut avoir à opérer ([2]).

([1]) Un Mémoire détaillé sera publié ultérieurement dans un autre Recueil.

([2]) Pour des atmosphères qui contiendraient CO^2 à des taux supérieurs à 1 pour 100 (lesquels commencent à rendre le séjour pénible dans ces atmosphères) le virage se produirait également mais, par immersion du barbotteur dans l'eau chaude, on le ferait disparaître, ce qui ne se produirait pas avec les agents agressifs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydation induite de l'iodure de potassium par l'ozone.* Note de Mme **Geneviève Guéron** et de MM. **Jules Guéron** et **Marcel Prettre.**

Un stock d'oxygène ozonisé (2 à 7mg d'ozone par litre) est constitué dans un gazomètre et envoyé, par écoulement d'eau sous pression constante, dans deux séries A et B d'absorbeurs montées en parallèle. Chacune d'elles comprend un anénomètre. Le gaz sortant de l'anénomètre B est injecté, avant d'atteindre l'absorbeur, dans un gaz diluant dont le débit est mesuré par un anémomètre ou par un compteur.

Dans le circuit de référence A, le gaz circule tel qu'il sort du gazomètre à un débit de 2 à 5 litres par heure et est absorbé par une solution d'iodure de potassium à 15 ou 20 pour 100 dans un tampon aux phosphates de pH6,8. Une solution identique sert d'absorbant dans le circuit B.

Après barbotage du gaz pendant un temps donné, on titre au thiosulfate les produits oxydants formés dans A et B en ayant soin de séparer les pouvoirs oxydants en milieu neutre (iode) et en milieu acide (iodate) [1]. Dans la suite, nous désignerons par I la fraction du pouvoir oxydant due à l'iodate dans le circuit B, par 100 le pouvoir oxydant total dans A, par P le pouvoir oxydant total dans B (rapportés à l'unité de volume du gaz stocké).

I. Dans le circuit B, le gaz arrive au contact du réactif à travers une plaque de verre fritté. Dans ces conditions, ainsi que l'ont montré Briner et Paillard [2], on obtient un dosage correct de l'ozone tant que la concentration de celui-ci dans le gaz est supérieure à 0mg,02 par litre environ. Nous confirmons ce résultat et ajoutons, en accord avec nos observations antérieures [1], que dans ces conditions, I varie de 0,95 à 0,80. Sa valeur tombe vers 0,6 lorsque la dilution d'ozone devient telle qu'on n'obtient plus de résultats exacts.

II. La plaque de verre fritté est remplacée par un tube adducteur ordinaire (diamètre intérieur 6mm). A mesure que la dilution augmente, I diminue (limites extrêmes : 0,4 pour le gaz brut du gazomètre; 0,1 environ vers la concentration de 0mg,1 à 0mg,2 par litre) et P augmente.

---

(1) J. Guéron et M. Prettre, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 2084; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, **2**, 1935, p. 2071.

(2) E. Briner et H. Paillard, *Helvetica Chim. Acta*. **18**, 1935, p. 234.

On observe une oxydation induite, qui, comme il est habituel en pareil cas, augmente avec la dilution de l'ozone [1]. Les variations de I et de P sont des fonctions à peu près linéaires de la concentration C_B de l'ozone dans le circuit B. En extrapolant à $C_B = 0$ les courbes représentatives, on trouve $I_0 \simeq 0,08$ et $P_0 \simeq 130$. L'oxydation induite ainsi constatée est nette mais relativement faible vis-à-vis de telles autres, celle des sulfites par exemple, que provoque l'ozone. Il semble alors que, dans l'action de l'ozone sur l'iodure de potassium *neutre*, l'oxydation induite se manifeste seulement lorsque la réaction est dirigée de façon à donner peu d'iodate [2] : en effet, dans le paragraphe précédent, nous avons vu qu'il n'y a pas d'oxydation induite alors que $I \simeq 0,9$; nous voyons ici P augmenter lorsque I diminue.

Cependant, dans les présentes expériences, où la dilution de l'ozone est obtenue par accroissement du débit d'air, deux facteurs interviennent à la fois pour diminuer I : la dilution progressive de l'ozone et l'augmentation parallèle du débit. Nous avions en effet observé que, dans ces conditions expérimentales mais sans addition d'air, I diminue lorsque, à concentration constante d'ozone, on augmente le débit gazeux.

III. Nous avons donc réalisé une série d'expériences où les débits totaux dans les circuits A et B restent constants et à peu près égaux entre eux, quelle que soit la concentration d'ozone réalisée en B.

Dans ces conditions, I diminue et P augmente lorsque C_B décroît. Les valeurs extrapolées I_0 et P_0 sont à peu près celles qui ont été données plus haut. Mais, si l'on continue à diluer l'ozone, les variations observées s'inversent : I augmente, P diminue et il arrive même qu'on obtienne dans B un déficit du pouvoir oxydant ($P < 100$) [3].

IV. *Conclusion.* — Nous avions montré (*loc. cit.*) que l'iodate provient d'une réaction hétérogène exigeant le triple contact du gaz ozonisé, de la

---

(1) En première approximation, cette oxydation induite ne dépend pas de la nature du gaz diluant (air, oxygène, azote, hydrogène). Les expériences résumées ici sont effectuées avec de l'air.

(2) On sait par ailleurs (cf. JULIARD et SILBERSCHATZ, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 6, 1928, p. 205) qu'en cherchant à doser l'ozone par l'iodure de potassium en milieu *acide*, on obtient des résultats trop forts.

(3) Un fait analogue a été signalé dans l'oxydation induite de l'acide sulfureux par l'ozone, où, pour chaque concentration de SO^2 dans l'eau, il existe une concentration d'ozone à laquelle l'oxydation induite est maximum (S. WASSILIEF, M. FROLOFF, L. KATCHANOFF, et I. KASTORSKAYA, *J. Chim. Gén. russe*, 5, 1935, p. 149; résumé dans : *Bull. Soc. Chim. fr.*, 1935, documentation, p. 581).

solution et du verre. Nous pouvons maintenant ajouter que cette réaction hétérogène ne donne lieu à aucune oxydation induite.

Au contraire, une oxydation induite, relativement faible d'ailleurs, accompagne, dans l'ozone assez dilué, la réaction « normale » [1]

$$O^3 + 2I^- + H^2O = O^2 + I^2 + 2OH^-.$$

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure du peroxyde d'azote, déduite de son action sur l'iodure de potassium.* Note de M. **Maurice Dodé**, présentée par M. Georges Urbain.

On sait que trois formules peuvent être attribuées au peroxyde d'azote

$$O^2N - O - NO \quad (A), \qquad ON - O - O - NO \quad (B), \qquad O^2N - NO^2 \quad (C)$$

et que de nombreux arguments ont déjà été donnés en faveur de chacune d'elles.

Je vais montrer que l'action du peroxyde d'azote sur l'iodure de potassium permet de conclure à l'existence simultanée, dans le peroxyde gazeux, d'au moins deux de ces formes en équilibre.

On sait depuis longtemps que le peroxyde d'azote réagit sur l'iodure de potassium avec libération d'iode, mais aucune étude un peu poussée n'avait encore été effectuée sur cette question. Raschig et Prahl [2] ont bien vu qu'en solutions concentrées, l'iodure de potassium est attaqué directement par l'azotyle suivant la réaction

(I) $$N^2O^4 + 2IK = 2NO^2K + I^2,$$

mais ils n'en précisent pas l'importance relative vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse

$$N^2O^4 + H^2O = NO^2H + NO^3H.$$

Ils opèrent de plus en présence d'oxygène, ce qui provoque des réactions secondaires, et ont effectué leurs titrages d'iode avec du thiosulfate de

(1) Au cours de ces recherches, nous avons recueilli quelques observations nouvelles sur l'oxydation par l'ozone des solutions d'arsénite, des solutions mixtes d'arsénite et d'iodure, et sur la décomposition spontanée de l'ozone. Ces observations, jointes au détail des expériences décrites ici et dans notre précédente Note, seront publiées dans un autre périodique.

(2) *Zeit. angew. Chem.*, 42, 1929, p. 256.

sodium, lequel conduit à des résultats inexacts lorsque la solution contient des nitrites [1]. J'ai donc repris la question.

Les réactions ont été effectuées à 20°, à partir d'azotyle gazeux obtenu en brisant dans le vide, au voisinage de la solution d'iodure de potassium, une ampoule contenant une masse connue (environ $0^{g},4$) d'azotyle pur ($E_{760} = 24°$), masse telle que la pression initiale de cet azotyle soit toujours voisine de 500^{mm} de mercure. La réaction est extrêmement rapide.

En opérant ainsi, il est très facile de déterminer la proportion d'azotyle ayant réagi sur l'eau. Les réactions suivantes prenant ultérieurement naissance

$$NO^2H + IK = HOK + 1/2\,I^2 + NO, \quad \text{puis} \quad NO^3H + HOK = NO^3K + H^2O,$$

il suffit en effet de mesurer le volume du nitrosyle dégagé.

Le titrage de l'iode libéré apporte en outre une vérification facile.

On trouvera dans le tableau suivant les pourcentages d'azotyle hydrolysé, en fonction de la concentration de la solution en iodure de potassium :

Grammes de IK dans 100^g de solution	60(sat).	50.	40.	30.	20.	10.	5.	1.	0,5.
N^2O^4 hydrolysé pour 100	14	14,5	16	20	28	42	54	73	85

L'action directe de l'azotyle sur l'iodure de potassium se poursuit donc jusqu'à des dilutions très avancées, mais elle n'est par contre jamais totale.

Cette action directe de l'azotyle sur l'iodure de potassium s'explique bien en lui attribuant une formule symétrique, soit (B), soit (C) :

$$\begin{array}{c} I-\,\vdots\,-K \\ ON-O-\,\vdots\,-O-NO \\ K-\,\vdots\,-I \end{array} \rightarrow 2ON-OK + I^2 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} I-\,\vdots\,-K \\ O^2N-\,\vdots\,-NO^2 \\ K-\,\vdots\,-I \end{array} \rightarrow 2O^2N-K + I^2,$$

car on sait que les nitrites existent sous les deux formes, en sorte que l'on peut toujours admettre une transposition ultérieure du $O^2N - K$. Mais la formule (A) conviendrait très mal.

Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, en conséquence des résultats précédents, l'action de l'azotyle sur l'iodure de potassium sec ne donne pratiquement naissance qu'à du nitrate, selon la réaction globale

$$\text{(II)} \qquad 2N^2O^4 + 2IK = 2NO^3K + 2NO + I^2,$$

---

[1] *Journ. Chim. phys.*, 25, 1928, p. 562.

dont l'importance dépasse 98 pour 100 et qui, avec de l'iodure de potassium passant au tamis 100, est totale en moins de 20 minutes.

On pouvait penser que ce résultat était dû à des réactions secondaires entre le nitrite préalablement formé suivant la réaction (I) et les autres corps présents. On sait notamment que l'azotyle attaque les nitrites

$$2\,NO^2K + N^2O^4 = 2\,NO^3K + 2\,NO,$$

mais des essais comparatifs m'ont montré que cette réaction est encore loin d'être complète au bout de 8 jours, et qu'elle s'accompagne en outre de la formation d'azote.

On pouvait également invoquer la réaction, thermodynamiquement possible,

$$4\,NO^2K + I^2 = 2\,NO^3K + 2\,IK + 2\,NO,$$

mais elle est pratiquement nulle à 100°.

Il est donc beaucoup plus vraisemblable que la réaction (II) s'effectue directement. Elle s'explique remarquablement bien en attribuant au peroxyde d'azote la structure nitrate de nitrosyle

$$2\begin{bmatrix} O^2N - O \,\vdots\, NO \\ K \,\vdots\, I \end{bmatrix} \rightarrow 2\,O^2NO - K + I^2 + 2\,NO.$$

L'existence de deux variétés de peroxyde d'azote est donc ainsi mise en évidence au moyen d'un même réactif. Mais il y a plus; il est possible de faire réagir l'azotyle simultanément sous ses deux formes. En utilisant de l'iodure de potassium humide (99,5 pour 100 d'IK et 0,5 pour 100 d'H^2O) en très gros excès (de façon à ce que la quantité de solution saturée présente soit suffisante pour que, même sans redissolution d'iodure, l'hydrolyse ne puisse dépasser 14 à 15 pour 100), on observe en effet la formation d'environ 25 pour 100 de nitrate, soit 10 pour 100 de plus qu'avec la solution saturée. La grande différence existant entre les vitesses de réaction de l'azotyle sur l'iodure de potassium solide et dissous rend difficile, sinon impossible, de dépasser expérimentalement cette valeur.

Une remarque s'impose enfin au sujet de l'hydrolyse de l'azotyle au contact d'une solution concentrée d'iodure de potassium. Il n'est pas impossible en effet qu'une partie du nitrate formé provienne d'une action directe de l'azotyle sur l'iodure dissous, suivant la réaction (II).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le pernitrure de phosphore* P^4N^6. Note de MM. Henri Moureu et Georges Wetroff, présentée par M. Georges Urbain.

L'étude du mécanisme de la réaction de l'ammoniac sur le trichlorure PCl^3 nous a permis d'isoler un nouveau nitrure de phosphore P^4N^6 et de trouver un mode d'obtention intéressant du mononitrure PN.

Pernitrure P^4N^6. — Ce composé se forme lorsqu'après avoir soumis le chlorure PCl^3 à l'action de l'ammoniac liquéfié, on chauffe les produits issus de la réaction, dans le vide, à 550°, jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux. Il se produit ainsi un ensemble de réactions complexes dont la première phase a été élucidée grâce aux travaux antérieurs de Joannis (¹) et de Hugot (²). Leurs recherches ont démontré l'existence intermédiaire d'un amidure $P(NH^2)^3$, d'un amidoimidure $PNH.NH^2$, et d'un imidure $P^2(NH)^3$ résultant des réactions ci-dessous :

$$\begin{aligned} PCl^3 + 6NH^3 &= 3NH^4Cl + P(NH^2)^3, \\ P(NH^2)^3 &= PNH.NH^2 + NH^3, \\ 2PNH.NH^2 &= P^2(NH)^3 + NH^3. \end{aligned}$$

Ce dernier produit se décompose à son tour sous l'action progressive de la chaleur, et, d'après les travaux les plus récents, conduirait directement vers 5 à 600° à un nitrure $(PN)^n$ avec perte d'ammoniac (³). Nos propres recherches ne confirment pas ce dernier résultat. L'examen des produits issus de cette réaction montre en effet qu'à côté de chlorure d'ammonium, de phosphore, d'hydrure PH^3 et d'ammoniac, il se forme des quantités importantes d'hydrogène, qui proviennent de la transformation

$$2P^2(NH)^3 = P^4N^6 + 3H^2.$$

On observe en réalité un déficit en nitrure P^4N^6 et en hydrogène, tandis que le volume d'ammoniac recueilli est toujours supérieur à celui qui devrait résulter normalement des équations précédentes. Cela tient à ce qu'une réaction secondaire, qui a été effectivement contrôlée, vient se superposer aux précédentes :

$$P^4N^6 + xH^2 = 6NH^3 + yPH^3 + (4-y)P,$$

(¹) *Comptes rendus*, **139**, 1904, p. 365.
(²) *Comptes rendus*, **141**, 1905, p. 1235.
(³) Renaud, *Ann. Chim.*, 3, 1935, p. 486.

ce qui explique la formation simultanée de phosphore et d'hydrure PH^3.

Le nitrure P^4N^6 (calculé : N 40,4; P 59,6; trouvé : N 40,6; P 57,7) issu de ces transformations est, à l'état pur, un corps blanc, insoluble, non volatil, spontanément inflammable à l'air, ce dernier caractère permettant de le différencier nettement du nitrure P^3N^5 de composition voisine. Sa constitution résulte des réactions suivantes :

a. Chauffé pendant 12 heures en tube scellé avec de l'eau à 215°, il s'hydrolyse complètement suivant la réaction principale

$$P^4N^6 + 15\,H^2O = 2\,PO^4H(NH^4)^2 + PO^4H^2NH^4 + PO^3H^2NH^4.$$

On retrouve effectivement en solution 93 à 95 pour 100 du phosphore et de l'azote mis en œuvre sous forme de nitrure P^4N^6. Les deux phosphates formés au cours de l'hydrolyse ont été identifiés par leurs spectres de rayons X, et le phosphite, caractérisé par ses réactions chimiques, est dosé par son pouvoir réducteur. On observe que la quantité de phosphite formée est toujours inférieure à 1^{mol}, en raison de l'oxydation simultanée que détermine l'eau sous pression :

$$PO^3H^2NH^4 + H^2O = PO^4H^2NH^4 + H^2,$$

et qui a été également contrôlée.

L'hydrolyse du nitrure P^3N^5 étudiée comparativement à celle du composé P^4N^6 montre que, dans des conditions analogues aux précédentes, on obtient uniquement un mélange de phosphates mono- et diammonique

$$P^3N^5 + 12\,H^2O = 2\,PO^4H(NH^4)^2 + PO^4H^2NH^4$$

à l'exclusion de tout composé réducteur, ce qui apporte une preuve nouvelle de l'individualité des deux nitrures précédents.

b. Le nitrure P^4N^6 est stable dans le vide à des températures inférieures à 750°. A partir de cette température il se transforme en mononitrure PN (calculé : N 31,1; P 68,9; trouvé : N 31,0; P 68,7), qui en raison de sa volatilité vient se condenser à l'état pur sur les parties froides de l'appareil utilisé. On dégage simultanément 1^{mol} d'azote (trouvé 0,94), suivant la réaction

$$P^4N^6 = 4\,PN + N^2.$$

Cette transformation, dans laquelle les produits phosphorés mis en jeu correspondent tous deux à la trivalence du phosphore, justifie le nom de pernitrure donné au composé P^4N^6.

Mononitrure PN. — Le nitrure issu de la réaction précédente est identique à celui que l'un de nous a préparé suivant un processus différent précédemment décrit [1]. Voici quelques particularités nouvelles : le mononitrure présente, sous une pression de l'ordre de 1/50ᵉ de millimètre une tension de vapeur déjà importante vers 600° ; dans ces mêmes conditions il commence à se dissocier en phosphore et azote à partir de 840°.

Le nitrure PN est incomparablement plus difficile à hydrolyser que les nitrures P^4N^6 ou P^3N^5. Pour être complète l'opération exige ici un chauffage en tube scellé d'environ 3 jours à 215°. Les produits formés au cours de la réaction sont constitués par du phosphate $PO^4H^2NH^4$, du phosphite $PO^3H^2NH^4$ et par de l'hydrogène. Ceci démontre que l'hydrolyse du nitrure PN s'effectue normalement suivant la réaction

$$PN + 3H^2O = PO^3H^2NH^4,$$

la présence de phosphate et d'hydrogène manifestant simplement l'oxydation partielle que subit le phosphite sous l'action de l'eau sous pression, comme il a été dit plus haut.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques cupritétrachlorures et cupritétrabromures organiques formés avec des amines secondaires et tertiaires et avec des alcaloïdes.* Note de M. **Jean Amiel**, présentée par M. Robert Lespieau.

J'ai décrit [2] des cupritétrachlorures et des cupritétrabromures formés avec des amines primaires, avec la pyridine, la pipéridine, la pipérazine et la quinoléine. Les composés qui font l'objet de cette Note se préparent de façon analogue et ont, en général, des propriétés semblables; mais plusieurs présentent des particularités intéressantes.

Amines secondaires et tertiaires. — J'ai préparé avec la diéthylamine et la triéthylamine :

$[CuCl^4][NH^2(C^2H^5)^2]^2$. — Vert foncé. Belles aiguilles longues de plusieurs centimètres. Non déliquescent. Il fond vers 53° et donne un liquide jaune foncé. $d_{20^\circ} = 1,35$. Il est très soluble dans l'acétone; lorsque la solution est saturée, il apparaît une deuxième phase liquide disparaissant par refroidissement et augmentant par chauffage : le liquide le plus léger renferme, à 20°, et lorsque le second apparaît, $0^{mol},44$, soit 156^g de ce composé au litre; les liqueurs sont jaunes foncées.

---

(1) Henri Moureu et Paul Rocquet, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1691.
(2) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 138 et 201, 1935, p. 964.

$[CuCl^4][NH(C^2H^5)^3]^2$. — Jaune d'or à la lumière du jour et jaune verdâtre à la lumière électrique. Minces lamelles brillantes rectangulaires. Semblables aux cupritétrachlorures formés avec les amines primaires aliphatiques.

$[CuBr^4][NH^2(C^2H^5)^2]^2$. — Noir brillant. Lamelles ou plaques mince en forme de parallélogrammes. $d_{20^\circ} = 1,9$.

J'ai obtenu avec la monométhylaniline, la monoéthylaniline, la diméthylaniline et la diéthylaniline les composés suivants :

$[CuCl^4][NH^2(C^6H^5)(CH^3)]^2$. — Jaune de chrome clair. Lames en forme de parallélogrammes. $d_{20^\circ} = 1,43$. Solubilité à 20° dans l'acétone : $0^{mol},055$, soit $23^g,2$ au litre.

$[CuCl^4][NH^2(C^6H^5)(C^2H^5)]^2$. — Jaune de chrome. Plaques minces formant des aiguilles plates et des parallélogrammes. $d_{20^\circ} = 1,43$. Solubilité à 20° dans l'acétone $0^{mol},1$, soit 45^g au litre.

$[CuCl^4][NH(C^6H^5)(CH^3)^2]^2$. — Jaune de chrome foncé. Plaques en forme de parallélogrammes les uns voisins de losanges, les autres allongés ressemblant à des aiguilles plates. $d_{20^\circ} = 1,44$. Solubilité à 20° dans l'acétone : $0^{mol},0165$, soit $7^g,5$ au litre.

$[CuCl^4][NH(C^6H^5)(C^2H^5)^2]^2$. — Jaune foncé; jaune verdâtre à la lumière électrique. Plaques en forme de parallélogrammes. $d_{20^\circ} = 1,32$. Solubilité à 20° dans l'acétone : $0^{mol},023$, soit $12^g,5$ au litre.

$[CuBr^4][NH^2(C^6H^5)(CH^3)]^2$. — Noir brillant. Lamelles en forme de parallélogrammes. Très altérable.

$[CuBr^4][NH^2(C^6H^5)(C^2H^5)]^2$. — Noir. S'altère rapidement et donne un goudron noir.

$[CuBr^4][NH(C^6H^5)(CH^3)^2]^2$. — Noir brillant. Lamelles en forme de parallélogrammes. $d_{20^\circ} = 1,87$.

$[CuBr^4][NH(C^6H^5)(C^2H^5)^2]^2$. — Noir brillant. Plaques formant des aiguilles plates et des parallélogrammes. $d_{20^\circ} = 1,67$.

Tous ces composés formés avec les phénylalcoylamines s'altèrent à l'air, les uns au bout de quelques minutes, les autres au bout de plusieurs jours. Les cupritétrabromures sont les moins stables. Les cupritétrachlorures deviennent terre de Sienne, puis verdâtres et enfin noirs. L'altération est bien moins rapide vers 0° que vers 20°. Elle ne se produit que très lentement dans le vide et n'a pratiquement plus lieu dans une atmosphère de ClH; elle n'est pourtant pas accompagnée d'une perte d'hydracide. Elle est superficielle et se propage ensuite vers l'intérieur.

Alcaloïdes. — J'ai préparé, avec la nicotine, la quinine et la strychnine :

$[CuCl^4](C^{10}H^{14}N^2H^2)$, H^2O. — Jaune vif. Lamelles rectangulaires; les gros cristaux renferment de l'eau mère interposée et doivent être broyés et séchés.

$[CuCl^4](C^{10}H^{14}N^2H^2)$ obtenu par déshydratation du précédent vers 80°. Jaune foncé. $d_{20^\circ} = 1,65$. Solubilité à 20° dans l'acétone : $0^{mol},007$, soit $2^g,6$ au litre.

$[CuCl^4](C^{20}H^{24}N^2O^2H^2)$. — Jaune de chrome foncé. Lamelles rectangulaires microscopiques $d_{20^\circ} = 1,67$. Solubilité à 20° dans l'acétone : $0^{mol},008$, soit $4^g,3$ au litre.

$[CuCl^4](C^{21}H^{22}N^2O^2H)^2$. — Jaune citron. Aiguilles très fines. $d_{20^\circ} = 1,57$. Solubilité à 20° dans l'acétone : environ $0^{mol},001$, soit $0^g,9$ au litre.

$[CuBr^4](C^{10}H^{14}N^2H^2)$. — Noir brillant. Lamelles rectangulaires. $d_{20°} = 2,33$.

$[CuBr^4](C^{20}H^{24}N^2O^2H^2)$. — Noir brillant. Lamelles rectangulaires microscopiques. $d_{20°} = 1,87$.

$[CuBr^4](C^{21}H^{22}N^2O^2H)^2$. — Noir brillant. Fines aiguilles. $d_{20°} = 1,74$.

La brucine m'a donné $[CuCl^4](C^{23}H^{26}N^2O^4H)^2$. Jaune, en minces lames, mais noircissant rapidement à l'air.

Remarque. — La diéthylamine m'a donné le premier exemple connu de cupritétrachlorure anhydre vert. Lorsque j'ai entrepris cette étude, on admettait que les cupritétrachlorures anhydres étaient jaunes et que les hydrates à $2H^2O$ étaient bleus ou verts. Le fait que $[CuCl^4][NH^2(C^2H^5)^2]^2$ soit vert peut peut-être s'interpréter en assignant à ce composé une autre constitution; je me propose d'entreprendre cette étude, car j'ai constaté que les cupritétrachlorures jaunes formés avec les amines primaires aliphatiques deviennent franchement verts lorsqu'on les refroidit vers — 70° C. ou mieux encore dans l'air liquide.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'emploi de réactifs colorants destinés à l'observation microscopique des aciers du carbone.* Note de M. **Joseph Malette**, transmise par M. Henry Le Chatelier.

On sait que, pour l'examen microscopique des métaux, il est nécessaire que l'échantillon que l'on se propose d'étudier présente une face plane, polie et exempte de toute rayure. Une fois ce résultat obtenu, l'on provoque une attaque, laquelle, pour les aciers, est obtenue par l'emploi de l'un des réactifs suivants : teinture d'iode, solutions d'acide picrique dans l'alcool, picrate de soude, acide chromique et acide sulfurique, réactifs de Bénédicks, de Kourbatoff, de H. le Chatelier et Dupuy, etc. Ces réactifs donnent d'excellents résultats, mais dans le cas général, les constituants apparaissent en noir sur fond blanc ou inversement.

Il existe cependant quelques solutions qui donnent des colorations et que l'on utilise dans des cas déterminés pour la recherche d'un constituant spécial. Nous avons pensé, en vue d'une observation plus facile, à étendre ce dernier mode de recherche à tous les constituants, si possible, et nous avons poursuivi, à cet effet, l'étude de divers réactifs en vue de caractériser ces constituants par l'obtention de couleurs différentes. Nous sommes arrivé de la sorte à adopter un réactif nitromolybdique que nous employons avec le mode opératoire suivant.

Dans une capsule en verre contenant ce réactif que, par abréviation, nous désignons M(Mo) normal (dont la composition est donnée ci-après), on plonge l'échantillon d'acier. On le laisse un temps suffisant. On le

retire ensuite du bain; on presse légèrement la face attaquée avec un linge fin, propre et sec. A l'œil nu, on aperçoit qu'il s'est formé des bandes alternées offrant des irisations. On place l'échantillon sur la platine d'un microscope Le Chatelier et on l'examine à un grossissement convenable. On constate alors que les constituants, autres que le carbone qui reste noir, sont diversement colorés et que chacun d'eux, en général, présente une coloration qui lui est propre. Ces colorations sont limitées par les contours des constituants. La ferrite, dans les aciers doux, présente des colorations diverses qui semblent dues à l'orientation des cristaux de ce métaral. D'une manière générale, les colorations sont très pures, nettes et sans salissures quand l'attaque a été bien effectuée; elles apparaissent violettes ou bleues, vertes, jaunes ou rouges.

Voici la composition du réactif. On prépare d'abord une solution nitromolybdique en dissolvant 15^g de molybdate d'ammonium pur dans de l'eau distillée dont on complète le volume à 100^{cm^3}. On verse cette solution dans 100^{cm^3} d'acide azotique de densité 1,20. Au bout de 4 jours de repos, on filtre ce mélange sur un tampon d'amiante calciné.

On prend 2^{cm^3} de cette solution que l'on mélange à l'alcool dans les proportions suivantes :

Solution nitromolybdique ci-dessus..................	2^{cm^3}
Alcool éthylique rectifié (95°)......................	100^{cm^3}

[réactif M(Mo) normal].

Le réactif ci-dessus peut servir à l'attaque des aciers doux, mi-doux, mi-durs et durs; on obtient ainsi de bons résultats.

Dans certains cas (traitements thermiques, mécaniques ou autres), il peut y avoir avantage à se servir d'un réactif lent de manière à suivre les progrès de l'attaque. On se sert alors de la formule ci-dessous :

Solution molybdique...............................	0,5 ou 1^{cm^3}
Alcool éthylique rectifié (95°)......................	100^{cm^3}

[réactif M(Mo) lent].

qu'il est facile d'ailleurs de préparer en ajoutant au réactif normal la dose d'alcool nécessaire.

La durée d'immersion dans le bain est conditionnée par la nature de l'acier. Elle varie le plus souvent, entre 30 et 45 minutes, quelquefois un peu plus. On peut suivre le développement des colorations en retirant un instant l'échantillon du bain, en le plaçant après séchage rapide pour

l'examen sur la platine du microscope, puis en le plongeant à nouveau dans le bain si l'attaque est reconnue insuffisante.

Le molybdate n'est pas le seul sel d'ammoniaque donnant lieu à des colorations. On citera entre autres le vanadate et l'uranate d'ammonium qui servent à la préparation de solutions nitrovanadique et nitro-uranique suivant la formule :

15g de vanadate (ou d'uranate) d'ammonium dans de l'eau distillée pour obtenir 100cm³.
100cm³ d'acide azotique de densité 1,20.

On fait alors le mélange :

Solution nitrovanadique (ou nitro-uranique)	2cm³
Alcool éthylique rectifié (95°)	100cm³

Réactifs MV-MU normaux,

qui peut être étendu avec de l'alcool s'il est nécessaire.

On comprend l'avantage d'une représentation colorée des constituants qui, outre l'observation plus facile, rend le repérage d'un point plus aisé. Pour la conservation des images ainsi obtenues, on a recours à l'emploi de plaques autochromes Lumière.

Les modes d'attaque décrits s'appliquent aussi aux fers et quelquefois aux fontes.

Nous avons examiné de cette façon divers échantillons de rails, de rivets, de boulons, de tôles de chaudière, de barres d'attelage de wagons etc.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et absorption des benzocyclanones-oximes.* Note (1) de Mme **Pauline Ramart-Lucas** et M. **Joseph Hoch**, présentée par M. Georges Urbain.

L'un de nous, avec Mme Grumez (2) et avec Mme Bruzeau (3), a mis en évidence après études sur l'absorption d'un grand nombre d'oximes (principalement dans la série benzénique), que ces corps peuvent posséder

---

(1) Séance du 9 décembre 1935.

(2) Mme Ramart-Lucas et Mme Marthe Grumez, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 959; *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 53, 1933, p. 14 et p. 753-759.

(3) Mme Ramart-Lucas et Mme Bruzeau, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 53, 1933, p. 134.

non seulement la structure (I) généralement admise (laquelle prévoit dans certains cas l'existence de deux stéréoisomères) mais encore une structure dans laquelle les atomes qui constituent le groupe fonctionnel ne sont unis que par une liaison. On peut attribuer à cette forme la structure iso-oxime (III)

(I) $\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}\!>C{=}N{-}OH$ (II) $\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}\!>C{=}CH^2$ (III) $\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}\!>C{-}NH$ (avec O reliant C et NH) (IV) $\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}\!>CH{-}CH^3$

Il avait été de plus observé [1] que les oximes de structure (I) ont des spectres assez voisins (forme et position des bandes) de ceux que possèdent les carbures éthyléniques (II) qui dérivent de ces oximes par remplacement du groupe $=N.OH$ par $=CH^2$ (ou $=CH.CH^3$). Les bandes d'absorption les plus proches du visible des oximes de formule (III) occupent sensiblement la même position que celles du carbure saturé (IV). Ceci confirmait les conclusions auxquelles avait abouti les mesures d'absorption.

Nous avions par ailleurs constaté que, pour tous les cas étudiés, *les oximes des cétones α-trialcoylées* (trialcoylacétophénones, éther triméthylpyruvique) *ont la structure* (III). La formation des oximes (I) et (III) peut s'expliquer en admettant que l'hydroxylamine donne d'abord avec la cétone (ou l'aldéhyde) un produit d'addition (hydroxylamine-alcool) A, lequel peut perdre H^2O, selon l'une ou l'autre des deux manières indiquées ci-dessous, donnant dans un cas l'oxime (I) et, dans l'autre, l'oxime (III) :

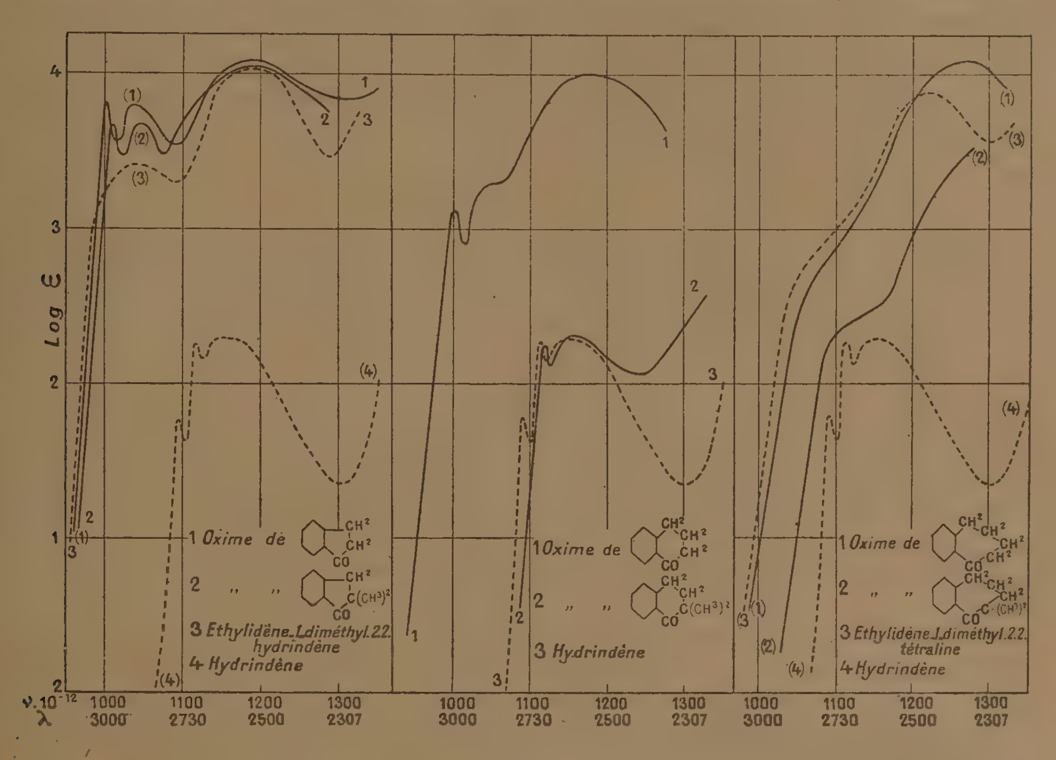
$HO{-}N{=}C\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}$ ← $\begin{matrix}HO\,H\,N\\HO\end{matrix}\!>C\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}$ (A.) $\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}\!>C\begin{matrix}NH\,OH\\OH\end{matrix}$ (A.) → $\begin{matrix}Ar\\R\end{matrix}\!>C{-}NH$ (avec O reliant C et NH)

On conçoit ainsi que l'apparition de l'un ou l'autre isomère dépend de la mobilité des H et des OH qui s'éliminent pour former H^2O, mobilité qui est elle-même fortement influencée, non seulement par le nombre et la nature des radicaux voisins du groupe fonctionnel, mais aussi, comme nous allons le montrer, *par les déformations des angles valentiels*. D'après cela, en modifiant d'une manière quelconque les radicaux situés en α vis-à-vis de la fonction, on devait trouver des cétones α trisubstituées susceptibles de donner des oximes de formule (I); c'est bien ce que nous avons constaté.

---

[1] Mme Ramart-Lucas, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 97 et p. 267; *Bull. Soc. chim.*, 5e série, 1, 1934, p. 719-730.

Nous avons mesuré l'absorption ultraviolette des oximes des benzocyclanones (V) et (VI), qui peuvent être considérées comme dérivant respectivement des mono et *o*-méthyltrialcoylacétophénones par simple cyclisation d'une chaîne carbonée, et nous avons obtenu, avec l'indanone et la $\alpha.\alpha$-diméthylindanone, des oximes ayant l'une et l'autre la structure (I), comme on



peut le voir sur la figure qui contient des courbes de ces oximes ainsi que celles de l'éthylidène diméthyl-$\alpha.\alpha$ indène (IX) et de l'hydrindène (X).

(V) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}(CH^2)^n\\ CO\end{matrix}\right\rangle CH^2$ (VI) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\ CO\end{matrix}\right\rangle (CH^2)^n.CH^3$ (VII) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}(CH^2)^n\\ CO\end{matrix}\right\rangle C(CH^3)^2$

(VIII) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^3\\ CO\end{matrix}\right. \overset{(CH^2)^n.CH^3}{\overset{|}{C(CH^3)^2}}$ (IX) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ C=CH.CH^3\end{matrix}\right\rangle C(CH^3)^2$ (X) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ CH^2\end{matrix}\right\rangle CH^2$

Lorsque le nombre de CH^2 qui forment le cycle augmente, tout se passe comme dans le cas des cétones à chaîne ouverte (VI) et (VIII), c'est-à-dire que la cétone non substituée (V) donne un oxime de structure (I) alors que la cétone disubstituée (VII) conduit à une oxime ayant la forme (III). Dans le cas de la tétralone et de l'$\alpha.\alpha$-diméthyltétra-

lone, les solutions semblent contenir seulement la forme (I) à l'état pur pour la tétralone-oxime, et la forme (III) pour l'α.α-diméthyltétralone-oxime (voir *fig.* 2).

La benzosubérone et la diméthylbenzosubérone donnent des oximes qui, en solution alcoolique, se trouvent être en équilibre sous les deux formes (I) et (III); la solution de la benzosubérone-oxime contenant surtout la forme (I) et la solution de l'α.α-diméthylsubérone-oxime surtout la forme (III). C'est exactement ce qui se passe dans le cas des cétones à chaîne ouverte (VI) et (VIII).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide mannito-dimolybdique et sur les variations du* pH *déterminées dans les solutions molybdiques par addition de sucre.* Note de Mme **Zina Soubarew-Chatelain**, présentée par M. Georges Urbain.

M. Pierre Thomas et Mlle Kalman ont signalé [1] que l'addition de certains sucres à la solution acide (pH = 3,2) d'un molybdate alcalin en augmente l'acidité, tandis qu'en milieu alcalin (pH = 9,2) il y a exagération de la réaction alcaline.

Les phénomènes sont particulièrement accentués dans le cas de la mannite; au pH = 5,65 les solutions molybdiques sont indifférentes aux additions de sucres.

Après avoir décrit leurs expériences, les auteurs estiment que ce groupe de phénomènes ne trouve pas son explication dans l'hypothèse facile d'une formation d'esters molybdiques.

Cependant les recherches de Gernez [2], de Honnelaître [3] et de Tanret [4] avaient montré que les molybdates se combinent avec les sucres.

Les deux premiers auteurs s'étaient bornés à des mesures physico-chimiques; G. Tanret avait pu isoler un composé d'acide molybdique, de mannite et d'ammoniaque, auquel il avait attribué la formule

$$[13\,M_0O^3,\ 7NH^3,\ 7C^6H^{14}O^6 - 6H^2O] + 3H^2O$$

(1) *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 330.
(2) *Comptes rendus*, **112**, 1891, p. 1360.
(3) *Ann. de Chim.*, **3**, 1925, p. 54.
(4) *Bul. Soc. chim.*, **29**, 1921, p. 678.

et qu'il considère comme un mannito-molybdate d'ammonium, dont *les restes* de mannite seraient estérifiés par $6M_0O^3$, avec élimination de 6 molécules d'eau.

J'ai donné [1] une préparation de l'acide mannito-dimolybdique et des analyses qui assignent à ce corps la formule $Mo^2O^7H^2.C^6H^{14}O^6$. L'acide mannito-dimolybdique ne résulte pas, comme les recherches de G. Tanret le laissent supposer, d'une estérification de la mannite par l'acide molybdique avec élimination d'eau. C'est un complexe de mannite et d'acide molybdique sans élimination d'eau. L'expérience montre qu'il ne renferme qu'un ion $\underset{+}{H}$ salifiable. La constitution qui paraît lui convenir de préférence est celle d'un oxonium $[Mo^2O^7(H.C^6H^{14}O^6)]\underset{+}{H}$. Ses sels alcalins, comme cela résulte des observations physicochimiques de Honnelaître, sont éminemment décomposables par les alcalis; la réaction en est la suivante :

$$[Mo^2O^7(H.C^6H^{14}O^6)]Na = 3NaOH \rightleftharpoons 2MoO^4Na^2 + C^6H^{14}O^6 + 2H^2O.$$

Il résulte de là que, si, à une solution de molybdate neutre de sodium, on ajoute de la mannite, il se forme le sel de sodium de l'acide mannito-dimolybdique avec élimination de trois molécules de soude. C'est cette libération qui explique l'accroissement de pH observé par addition de mannite à une solution de molybdate neutre de sodium, qui, étant légèrement hydrolysée, présente une légère réaction alcaline.

D'autre part on sait que les acides forts se combinent avec l'acide molybdique pour former des acides complexes, tels que l'acide molybdichlorhydrique $(MoO^3Cl^2)H^2$, désigné communément du nom de chlorhydrine molybdique, ou l'acide molybdioxalique $[MoO^2C^2O^4]H^2$ appelé encore oxalo-molybdique. En présence de mannite, les moins stables de ces acides complexes, par exemple l'acide molybdichlorhydrique, doivent se transformer suivant la réaction

$$2[MoO^3Cl^2]H^2 + C^6H^{14}O^6 + H^2O \rightleftharpoons (Mo^2O^7H.C^6H^{14}O^6)H + 4HCl.$$

Dans le premier membre de l'équation, figurent quatre hydrogènes ionisables; dans le second, le nombre des hydrogènes ionisables a augmenté d'une unité. Ainsi l'addition de mannite à une solution d'acide molybdique doit en augmenter l'acidité.

Ainsi se trouvent interprétés, en ce qui concerne la mannite, les faits

---

(1) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 942.

curieux observés par M. Pierre Thomas et Mlle Kalman. Il suffit de généraliser ce qui précède pour rendre compte du comportement des autres sucres. Ce comportement est tel qu'on doit admettre que les divers sucres forment, comme la manite, des acides dimolybdiques complexes de composition semblable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Absorption de la cyclopentanone par la nitrocellulose.* Note de MM. **Jean Desmaroux**, **Robert Vandoni**, et de Mlle **Thérèse Petitpas**, présentée par M. Georges Urbain.

La cyclopentanone a une tension de vapeur qui permet d'étudier sa fixation sur la nitrocellulose, soit en solution dans un milieu inerte (hydrocarbure), soit à l'état de vapeur.

1. *Fixation en solution.* — Deux séries de mesures ont été faites par une même méthode. Un poids déterminé (2^g) de nitrocellulose est mis en digestion à 40° pendant un mois dans 25^{cm^3} (exactement pesés) d'une solution de concentration variable de cyclopentanone dans un hydrocarbure saturé. La fixation du gélatinisant sur la nitrocellulose se déduit de la variation de concentration de la solution. Pour rendre les résultats indépendants du solvant choisi, on rapporte la concentration moléculaire (N_2) de la cyclopentanone dans la nitrocellulose (en C_6) non à la concentration, mais à l'activité (a_2) de la cyclopentanone dans l'hydrocarbure. L'activité est la fonction de Lewis et Randall. On l'a calculée en mesurant les tensions de vapeur partielles des solutions.

a. La première série a été faite sur un coton-poudre contenant 12,13 pour 100 d'azote (poids moléculaire moyen du groupe en $C_6 = 265,6$), le solvant étant l'hexane du pétrole, lavé à l'acide sulfurique. La variation de concentration était mesurée par la variation de l'indice de réfraction. Résultats :

a_2	0,164	0,180	0,319	0,493	0,631
N_2	0,208	0,486	0,578	0,648	0,698

b. La deuxième série a été faite sur une nitroramie contenant 13,55 pour 100 d'azote (poids moléculaire = 287,1), l'hydrocarbure était le cyclohexane. La variation de concentration était mesurée par dosage de la cétone à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine. Résultats :

a_2	0,0456	0,1005	0,1090	0,1673	0,2024	0,3203	0,4425	0,4457	0,6410
N_2	0	0,2114	0,2560	0,3345	0,4774	0,5588	0,6220	0,6238	0,6982

On fera deux observations : 1° la cyclopentanone dissoute dans la nitrocellulose ne donne pas une solution idéale; elle s'écarte même d'une solution idéale beaucoup plus que ne le faisait la solution d'acétone. 2° les résultats donnés par le coton-poudre à 12,13 pour 100 N et la nitroramie à 13,55 pour 100 N se répartissent sur une seule et même courbe. *Le taux d'azote n'a aucune influence sur l'absorption.*

Fixation en milieu gazeux. — La méthode est identique à celle qui a servi pour l'acétone ordinaire ([1]). La cyclopentatone est dissoute dans l'huile de ricin et la nitrocellulose est exposée dans la vapeur de la solution à 40° pendant 1 mois à 1 mois et demi. L'activité de l'acétone est déterminée en mesurant (par balayage) la tension de vapeur (h) de la cyclopentanone au-dessus de sa solution huileuse. On a $a_2 = h/h_0$, h_0 étant la tension du corps pur. La concentration moléculaire dans la nitrocellulose résulte de deux pesées avant et après essai.

Deux séries de mesures ont été faites, l'une sur le coton-poudre à 12,13 pour 100 N dont il vient d'être question, l'autre sur une nitroramie à 13,55 pour 100 N très voisine de la précédente nitroramie. Résultats :

Coton-poudre à 12,13 pour 100 N.

....	0,033	0,075	0,111	0,205	0,276	0,391	0,510	0,597	0,610	0,670	0,724	0,727	0,768
$_2$....	0,017	0,064	0,104	0,212	0,302	0,524	0,534	0,571	0,589	0,616	0,659	0,661	0,691

Nitroramie à 13,55 pour 100 N.

a_2......	0,03	0,08	0,19	0,35	0,51	0,59	0,73	0,85	0,96
N_2.....	0	0,024	0,183	0,396	0,505	0,560	0,637	0,720	0,864

Comme en milieu liquide, les deux courbes sont exactement superposables. *Le degré de nitration n'a aucune influence sur l'absorption.*

Les valeurs des absorptions gazeuses sont déplacées nettement dans le sens des activités croissantes par rapport aux absorptions en milieu liquide. En d'autres termes, à une même activité, correspond, en milieu gazeux, une concentration moléculaire du gélatinisant nettement plus faible qu'en milieu liquide. Ces écarts peuvent tenir à la difficulté des mesures d'activités, mais ils sont plus probablement dus à une action de l'hydrocarbure saturé qui, bien qu'inerte, doit quelque peu gonfler la fibre et faciliter la gélatinisation.

---

(1) J. DESMAROUX et M. MATHIEU, *Mémorial des Poudres*, 26, 1934-1935, p. 180.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydes organiques dissociables. Sur la formule naphtacénique des rubènes. Synthèse du tétraphényl-9-10-11-12-naphtacène; son identité avec le tétraphénylrubène (ancien rubrène).* Note [1] de MM. **Charles Dufraisse** et **Léon Velluz**, présentée par M. Marcel Delépine.

I. MM. Ch. Dufraisse, L. Velluz, R. Horclois, A. Étienne et M. Gérard [2], ont fait connaître, en conclusion de recherches variées, que les rubènes devaient avoir la structure des naphtacènes, et annoncé en même temps une série de Mémoires justificatifs.

Malgré la préférence que nous aurions eue pour la présentation coordonnée de ces divers travaux en un ensemble cohérent, un récent mémoire de Eck et Marvel [3] nous incite à publier séparément, sans plus tarder, le résumé de l'un d'eux, afin de sauvegarder son antériorité.

II. Étant arrivés par ailleurs à la conviction que les rubènes devaient être des naphtacènes, V, et non pas des fulvènes, VIII, comme on l'avait admis jusqu'alors, nous nous sommes proposé, dans le présent travail, de contrôler cette présomption par la synthèse du tétraphényl-9-10-11-12-naphtacène, V, lequel, d'après notre hypothèse, devait être identique au tétraphénylrubène (ancien rubrène). A cet effet, nous avons phénylé le naphtacène aux quatre sommets 9, 10, 11, 12, en traitant par le bromure de phénylmagnésium la dihydroxy-11-12-naphtacènequinone-9-10, I, décrite par Gabriel et Leupold [4] sous le nom d'isoéthinediphtalide.

Nous avons isolé plusieurs corps intermédiaires, parmi lesquels la diphényl-11-12-naphtacènequinone-9-10, III, beaux cristaux jaunes, fondant instantanément à 284° et provenant de la déshydratation du diphényldihydroxydiquinol, II, le produit d'une double phénylation.

La suite des opérations, qui comporte une nouvelle phénylation de la quinone précitée — avec passage au diquinol tétraphénylé IV — aboutit finalement, par perte d'eau, à un hydrocarbure $C^{42}H^{26}$, VI, dont les solutions possèdent une fluorescence violette intense. Or, ce corps est identique à un hydrocarbure dérivé de la série rubénique, le *déhydroru-*

---

(1) Séance du 2 décembre 1935.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 2, 1935, p. 1546 (procès-verbal de la séance du 28 juin).

(3) *Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1898.

(4) *Ber. d. chem. Ges.*, 31, 1898, p. 1159.

brène (épreuve du mélange, fluorescence, spectre d'absorption ultraviolette) [(¹) et (²)].

OH O OH O
I
H H O O C⁶H⁵ O O C⁶H⁵ H H
II
O C⁶H⁵ O C⁶H⁵
III
C⁶H⁵ OH C⁶H⁵ C⁶H⁵ OH C⁶H⁵
IV
C⁶H⁵ C⁶H⁵ C⁶H⁵ C⁶H⁵
V
C⁶H⁵ C⁶H⁵
VI
O O O H O H
VII
C⁶H⁵ C⁶H⁵ C⁶H⁵ C⁶H⁵
VIII

Ce premier résultat, déjà démonstratif, a été amplement confirmé lorsque nous avons substitué à la réaction déshydratante finale une réaction de réduction (enlèvement des deux OH). Dans ce cas, en effet, on obtient, comme nous l'avions prévu, un hydrocarbure rouge orangé, $C^{42}H^{28}$, manifestement identique au tétraphénylrubène (épreuve du mélange, spectre d'absorption, oxydabilité réversible). Celui-ci est donc, d'après sa nouvelle origine, le tétraphényl-9-10-11-12-naphtacène, V.

III. A côté de la dihydroxynaphtacènequinone, I, dont nous sommes partis, le procédé de préparation de Gabriel et Leupold donne simultanément un isomère à structure bis-indénique, le bis-dicétohydrindène, VII, dont le squelette carboné est justement celui de l'ancienne formule des rubènes, VIII. Il s'imposait de refaire sur ce corps la série des réactions faites sur son isomère, en vue d'obtenir l'hydrocarbure ayant réellement la structure VIII, et isomère de l'ancien rubrène.

Nous n'avions eu garde d'y manquer (avec M. Gérard); mais ce deuxième travail vient d'être devancé par l'intéressant Mémoire de Eck et Marvel (*loc. cit.*), signalé plus haut. Comme leurs résultats recouvrent les nôtres, nous renonçons à faire état de nos expériences pour cette deuxième partie de

---

(¹) Charles Dufraisse et Marius Badoche, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 63.
(²) Charles Dufraisse et Léon Enderlin, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 183.

notre étude; nous nous bornons, en ce qui la concerne, à adopter les conclusions des auteurs américains, savoir : la phénylation du bis-dicétohydrindène ne donne pas de produits appartenant à la série rubénique.

Ce résultat corrobore, quoique par un argument négatif, la preuve positive que nous apportons dans la présente Note.

IV. Une théorie antérieurement développée ([1]), reliait l'oxydabilité réversible aux phénomènes de dissociation, radicaux libres en particulier, que devaient présenter au moins deux des carbones des rubènes.

De ce point de vue la formule naphtacénique est plus satisfaisante que la fulvénique, car quatre de ses carbones (9, 10, 11 et 12) ont chacun trois saturations arylées et sont ainsi véritablement triarylméthyliques. Elle répond donc mieux aux conditions de dissociabilité en radicaux libres qui avaient été posées, puisqu'en cela elle s'identifie presque avec le modèle cité alors pour la comparaison, le triarylméthyle lui-même, $Ar^3 \equiv C-$, prototype des radicaux libres.

Par là également elle se rattache à la structure des mésodiarylanthracènes, corps dont l'oxydabilité réversible a été récemment découverte, justement comme conséquence de ladite théorie [([2]) et ([3])].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la combustion sans flamme des matières combustibles liquides à faible tension de vapeur.* Note de M. **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

La combustion directe des matières organiques liquides, dont la tension de vapeur est très faible, sinon nulle, à température ordinaire, par exemple des *combustibles liquides lourds*, ne peut être déterminée et entretenue que grâce à l'emploi de dispositifs ayant, avant tout, pour but de créer une grande surface de contact entre la matière combustible et l'air nécessaire à sa combustion : répartition du liquide par capillarité sur une mèche, vaporisation ou gazéification préalables, pulvérisation par l'air, ou par la vapeur d'eau, etc....

Il ne semble pas avoir été signalé jusqu'à présent qu'il était possible de réaliser cette combustion, directement et d'une manière très simple, en faisant écouler la matière liquide, dans un flux d'air à débit réglable et sous

---

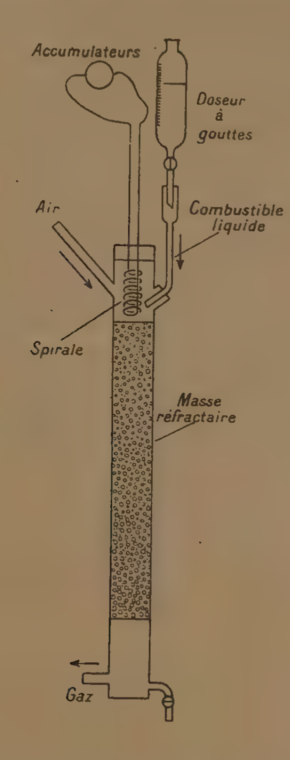
([1]) Charles Dufraisse, *Bull. Soc. chim.*, 53, 1933, p. 837.

([2]) Charles Dufraisse et André Étienne, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 280.

([3]) Charles Dufraisse et Marcel Gérard, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 428

une pression voisine de la pression atmosphérique, sur des matières réfractaires, de préférence à grande surface de contact, et préalablement portées, sur quelques points, à une température voisine du rouge. La combustion s'amorce, puis s'entretient d'elle-même, sans aucun apport de chaleur extérieur et elle présente cette particularité de s'effectuer sans flamme.

Si le débit d'air est convenablement réglé, la combustion peut être *totale*, c'est-à-dire que les gaz formés par cette combustion ne renferment plus ou



ne renferment que des traces de matières hydrocarbonées et d'oxyde de carbone.

Le dispositif ci-dessus (voir la figure), dont on peut naturellement imaginer de multiples variantes, m'a donné de bons résultats.

On remplit un tube d'acier, vertical, de 35^{mm} de diamètre sur une longueur d'environ 50^{cm}, avec une matière alumineuse ou silicoalumineuse, peu fusible, en grains de 5 à 8^{mm} de diamètre moyen, en ménageant à l'extrémité supérieure du tube un espace vide sur 10 à 15^{cm} de longueur. On introduit dans cette chambre une spirale métallique que l'on peut porter électriquement à l'incandescence en même temps que l'on y fait arriver, par deux ajutages, séparés ou coaxiaux, et à des débits convena-

blement réglés, d'une part de l'air, d'autre part la matière combustible liquide, par exemple gaz-oil, fuel-oil, huile végétale, goudron de houille, etc. Le liquide s'enflamme et, après un temps qui n'excède pas 2 à 3 minutes, une fraction de la surface supérieure de la masse refractaire ayant atteint une température suffisamment élevée, on peut couper le courant de chauffage de la spirale et, en agissant sur l'air, éteindre la flamme. La matière combustible liquide coulant, en gouttes ou en filets, sur la masse réfractaire brûle avec une régularité parfaite. La zone de combustion s'étale progressivement et la masse est portée au rouge sur une longueur de 25 à 30^{cm}.

L'analyse des gaz produits par la combustion montre qu'ils ne renferment que des traces à peine dosables d'hydrocarbures et que la proportion d'oxyde de carbone est de l'ordre de 0,05 à 0,1 pour 100 en volume.

D'autre part la masse réfractaire comprise dans la zone de combustion est, l'opération terminée, exactement dans le même état qu'avant la combustion : on n'observe, en particulier, aucun dépôt de carbone ou de goudron.

On conçoit que le volume d'air introduit puisse ne pas excéder la quantité nécessaire à la combustion complète de la matière combustible et que, dans ces conditions, le rendement thermique soit élevé.

On conçoit également que si l'on augmente le débit de la matière combustible liquide en laissant constant le débit de l'air, on puisse réaliser, avec ce même dispositif, une combustion *partielle*, sans flamme, génératrice d'un mélange combustible de gaz et de vapeurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthylhexite.*

Note de M. **Joseph Wiemann**, présentée par M. Robert Lespieau.

En passant par leurs phényluréthanes j'ai réussi à séparer, soit le divinylglycol de Griner, soit le dipropénylglycol de Charon, en deux isomères cristallisés [1]. L'oxydation des deux premiers, par exemple, le divinylglycol symétrique et le divinylglycol racémique, m'a conduit respectivement à l'allite et à la *dl*-mannite.

J'ai cherché à opérer de même avec le vinylpropénylglycol que j'ai décrit précédemment. Le produit brut, oxydé, m'a fourni un mélange, dont j'ai extrait une méthylhexite bien cristallisée, fondant à 190°; or, en le traitant par le carbanile, j'ai pu en dériver une phényluréthane bien caractérisée (*loc. cit.*).

Celle-ci, saponifiée par la baryte, m'a fourni un liquide (ébull. 111° sous

---

(1) Wiemann, *Thèse*, Paris, 1935.

12mm), que jusqu'ici je n'ai pu faire cristalliser, mais dont la réfraction moléculaire correspond bien à celle d'un vinylpropénylglycol : à 23°, d_4 0,9944 et n_D 1,4800, d'où R. M. 36,57 (théorie 36,64).

1g,8 de ce liquide, traité par 1g,7 de chlorate d'argent dissous dans 250cm³ d'eau, en présence de 0g,05 d'acide osmique, m'a donné 0g,5 d'un produit cristallisé fondant à 127° après recristallisation. L'absence totale du corps fondant à 190° montre que le vinylpropénylglycol brut est un mélange des deux diastéréoisomères, et que le liquide utilisé ici ne renferme que l'un des deux.

Le produit fondant à 127° est bien une méthylhexite; son analyse donne, en effet, pour 100, C 43,19 et H 8,14, la théorie voulant 42,86 et 8,16. Ce corps, soluble dans l'alcool froid, y est très soluble à chaud, ainsi que dans l'eau à la température ordinaire, sa saveur est sucrée. Chauffé avec de l'anhydride acétique il donne une acétine insoluble dans l'eau, qui n'a pas cristallisé jusqu'à présent.

Par action de l'aldéhyde benzoïque on en tire des cristaux feutrés, légers, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et fondant à 151°. Mais des essais de fractionnement montrent qu'il y a là un mélange d'acétal dibenzoïque (le plus soluble des deux) et d'acétal tribenzoïque, que je n'ai pu encore séparer complètement. J. Meunier [1] a trouvé que la sorbite fournit avec l'aldéhyde benzoïque un mono et un diacétal fondant tous deux au même point; or ici les points de fusion paraissent identiques.

Détermination de la formule stérique. — L'allite, plus symétrique que la mannite, fond plus bas qu'elle et dérive du divinylglycol dont la phényluréthane est la moins soluble. En admettant que dans le cas actuel les symétries ont les mêmes influences, comme la nouvelle méthylhexite est la plus fusible des deux et dérive du vinylpropénylglycol donnant la phényluréthane la moins soluble, il faut en conclure que sa formule stérique est

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & \mathrm{H} & & \mathrm{OH} & & \mathrm{OH} & & \mathrm{OH} & & \mathrm{OH} & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ \mathrm{CH^3} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{CH^2OH} \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & \mathrm{OH} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \end{array}$$

identique, à partir du troisième atome de carbone, à celle de l'allite.

Je compte vérifier cette constitution en étudiant l'oxydation du corps par voie chimique et bactériologique.

---

(1) *Ann. de Chim.*, 6e série, 22, 1891, p. 424-30.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur l'orientation des molécules de la cire d'abeille.* Note de MM. **Paul Woog** et **N. Yannaquis**, présentée par M. Marcel Brillouin.

La cire d'abeille est constituée, comme on le sait, de substances formées de molécules, à longue chaîne, polaires; on devait donc envisager comme probable l'orientation, en diverses circonstances, de ces molécules anisotropes. Nous avons recherché l'existence éventuelle d'une telle orientation.

Nous avons d'abord étudié les petites écailles isolées, transparentes qui sourdent entre certains anneaux de l'abdomen des cirières. De telles écailles furent exposées dans un spectrographe oscillant, à un rayonnement X (20 à 25 milliampères sous 30 à 35 kilovolts) donné par une anticathode en cuivre et filtré par une feuille de nickel. L'appareil était disposé de façon à ce que le faisceau se réfléchisse sur la surface plane de l'écaille que l'on faisait osciller autour d'un axe contenu dans cette surface. En opérant ainsi, on obtint des spectres d'orientation très nets accompagnés de quelques raies statistiques que l'on retrouvera d'ailleurs dans tous nos essais. Cette orientation des molécules de la cire est probablement due à ce que celle-ci est élaborée par une membrane dont la mosaïque cellulaire est très régulière, puis à l'action mécanique du laminage que subit ensuite la plaquette de cire forcée sur la pièce chitineuse inférieure de l'appareil cirier de l'insecte avant d'apparaître au dehors.

Mais on sait que les Abeilles n'emploient pas directement ces écailles pour leur travail : elles les mastiquent et les mélangent avec leur salive, puis elles vont fixer la masse plastique ainsi préparée à l'endroit où s'édifie le rayon et où s'exécute alors le modelage des cellules. Nous avons examiné ces cellules nouvellement bâties et les faibles spectres donnés par les rayons X prouvent qu'à ce moment, la proportion de molécules orientées est peu importante (4 ordres de raies faibles). Le malaxage des écailles natives de cire par l'Abeille détruit donc en grande partie l'orientation initiale.

L'origine de l'ébauche des assises moléculaires subsistant après la trituration des écailles peut être rapportée, soit à des effets de tension superficielle agissant sur la cire molle, soit au travail mécanique nécessité par la construction des cellules. Nous avons cherché à reproduire de semblables manifestations en filant de la cire sous une pression de 250^{kg} environ, au travers d'une filière rectangulaire de $2^{mm} \times 5/10$ et de $1^{mm},6$ de hauteur, de manière à provoquer une orientation des molécules dirigeant

leur axe vers la surface du fil. Des rubans furent ainsi préparés à 17° (I), à 29° (II) et à 38° (III).

Examinés aux rayons X en couplant les spectres, les trois rubans donnèrent les spectres d'orientation à raies faibles et floues. Entre I et II, le réseau n'a pas varié, l'intensité et l'écartement des raies sont les mêmes, aux erreurs de mesure près; par contre, le spectre de III accuse une dilatation du réseau cristallin : il y aurait donc un point de transformation entre 29° et 38°.

	I.	II.	III.
dA° =	91	92	122
	4,3	4,3	4,9
	3,9	3,9	4,0

Ainsi la contrainte mécanique détermine bien une orientation d'ailleurs influencée par la pression (six ordres de raies pour une forte pression): mais en tous cas, la proportion de molécules orientées dans la cire reste faible.

L'existence d'un point de transformation et l'influence que la chaleur exerce normalement sur l'évolution des cristaux, conduisait à examiner ce que devient l'orientation moléculaire lorsque la cire est soumise à une élévation de température. Un ruban de cire fut recuit 48 heures à 40° puis passé au spectrographe. On constata un accroissement important de l'orientation, les raies étant deux à trois fois plus intenses qu'auparavant et bien plus nettes. Même résultat en recuisant à 50°; un ruban recuit à 30° pendant 23 jours montra également une orientation renforcée.

On opéra aussi sur des cloisons de cellules blanches nouvellement bâties. Une paroi recuite à 30° pendant 12 jours n'acquit pas une structure plus orientée qu'une cloison naturelle; par contre, sur une telle paroi maintenue 23 jours à 30° on nota une accentuation nette de l'orientation. En opérant à 40°, les résultats après 72 heures furent encore plus sensibles; de même en recuisant à 48-49°.

Il existe donc bien dans les cloisons des cellules, une orientation primitive lâche qui, sous l'influence de la température s'accentue peu à peu en fonction du temps.

Les différentes cires blanches françaises que nous avons examinées (Bourgogne, Normandie, Alpes) présentaient à peu près le même degré d'orientation. De la cire blanche produite en pays tropical (Côte d'Ivoire) ayant ainsi été exposée à une température élevée était plus orientée que nos cires indigènes.

Les cloisons de cellules jaunes de construction récente possèdent une orientation du même ordre que celle des cellules blanches.

L'examen spectral aux rayons X des cellules brunes a montré qu'il n'y avait plus dans ce cas d'orientation moléculaire ou que celle-ci n'existait qu'à l'état de trace. Cette absence d'orientation a été confirmée sur toutes les cellules brunes examinées.

Ces propriétés moléculaires des cires semblent en relation avec certaines particularités de la construction des rayons.

GÉOLOGIE. — *Spongilles et gypse silicifié dans l'Éocène supérieur du Berry.* Note de M. **André Vatan**, présentée par M. Lucien Cayeux.

La formation assez improprement appelée sidérolithique, forme en bordure du Massif Central des zones où l'on reconnaît les débris d'une ancienne couverture démantelée par l'érosion.

Ces terrains détritiques, associés à des formations purement résiduelles, sont surmontés de plusieurs niveaux de calcaires lacustres et de meulières, dont une partie au moins serait d'âge ludien.

Les matériaux faisant l'objet de cette Note, ont été prélevés dans cette couverture lacustre du sidérolithique du Berry.

A Vicq-Exemplet (Cher), la coupe classique par les discussions auxquelles elle a donné lieu est la suivante : une masse de sables granitiques et de grès intercalés est surmontée de grès à grain fin passant à des meulières ayant fourni *Nystia Duchasteli*. Ces grès passant aux meulières présentent parfois un aspect bréchiforme. Examinés en plaque mince ils montrent un caractère fluviatile, c'est-à-dire des grains anguleux, sans classement. Les minéraux, outre le quartz, de beaucoup prédominant, sont la tourmaline, le sphène, le rutile. De plus, du rutile très fin forme un fond nuageux sur le ciment. C'est là un caractère banal des grès de cette formation.

Ces grès se montrent particulièrement riches en organismes. Des spicules de Spongilles se reconnaissent à leur forme allongée, bien différente de la forme ramassée des spicules de Spongiaires marins. Ces spicules se présentent, soit en sections circulaires, soit en sections longitudinales. Ces sections longitudinales sont souvent orientées parallèlement; dimensions moyennes : longueur $0^{mm},2$; diamètre $0^{mm},02$.

A une trentaine de kilomètres plus à l'est, dans la vallée du Cher, à Urçay, des meulières du même âge m'ont fourni les mêmes spicules. A

signaler dans la première localité d'autres restes organiques se présentant en sections circulaires d'un diamètre un peu plus grand que celui des spicules, et un organisme devant être rapporté vraisemblablement à un végétal inférieur. Il faut signaler également dans ces grès de petits galets d'opalite présentant des squelettes de cristaux ayant les formes caractéristiques du gypse.

Les mêmes squelettes de cristaux de gypse se présentent dans les meulières de la région de Mehun-sur-Yèvre, beaucoup plus au nord. Le gypse est, soit à l'état de petits galets épigénisés par la calcédonite, soit en cristaux isolés épigénisés. Pour trouver du gypse silicifié en masses plus importantes il faut aller à l'est de Vierzon, dans la vallée du Barangeon, à Saint-Laurent. Il se présente là, en grosses lentilles de plusieurs mètres d'épaisseur. La roche possède souvent, soit une couleur ambrée et un aspect cireux caractéristiques, soit parfois un aspect laiteux. Très dure et fragile, on pourrait la prendre sans le secours du microscope, pour une opalite, roche à laquelle elle est d'ailleurs associée.

En plaque mince, apparaît en lumière naturelle un enchevêtrement de cristaux fusiformes dont l'aspect rappelle tout à fait celui des cristaux de gypse du « silex » nectique de Paris; dimensions : longueur, 0^{m}, 06; largeur, 0^{mm}, 02. En lumière polarisée les cristaux apparaissent épigénisés par la silice.

La présence de ce gypse éocène n'était pas connue avec certitude dans le bassin de Paris méridional [1]. Deux hypothèses se présentent pour l'expliquer : origine lagunaire ou origine lacustre.

La première suppose des conditions de dépôt comparables à celles du gypse du bassin de Paris, la formation lagunaire s'intriquant par place avec des formations lacustres d'une manière rappelant le passage du gypse parisien au calcaire de Champigny.

La seconde hypothèse s'appuie sur les phénomènes actuels. On connaît des lacs salés, aux États-Unis, en Afrique du Nord : les chotts tunisiens, où le gypse se dépose. Cela implique un climat aride. Telles devaient être les conditions climatiques à l'Éocène, comme en témoigne la cuirasse rouge du sidérolithique dénotant un climat semi-aride. En admettant cette idée, on pourrait trouver dans la présence de gypse éocène dans le Berry, un témoignage en faveur d'une hypothèse émise récemment sur l'origine du

---

(1) BOULANGER et BORTERA, texte explicatif de la *Carte géologique du département du Cher*, 1850, p. 132.

gypse parisien, hypothèse d'après laquelle il faudrait chercher dans le Trias gypsifère démantelé, l'origine du gypse parisien. Le gypse berrichon serait alors un jalon laissé dans le transport des eaux chargées de sulfate de chaux vers la lagune du gypse parisien.

GÉOLOGIE. — *Les plissements tertiaires de l'Anatolie Centrale.* Note de M. **Ernest Chaput**, présentée par M. Charles Jacob.

Nous avons reconnu, dans les régions galates de l'Anatolie Centrale, un système de plis très étendus, affectant des terrains dont l'âge a pu être parfois précisé ([1]). Ces terrains se groupent en zones successives, que l'on peut définir de la manière suivante, en allant du Nord-Ouest vers le Sud-Est : *a*, zone du Flysch, surtout nummulitique; *b*, zone mésozoïque de Yakacik (Lias, Jurassique presque complet, avec zones de radiolarites et de serpentines); une couverture morcelée de terrains gypsifères s'est conservée aux environs de Yuva; *c*, zone paléozoïque de l'Elma Dagh (nous y avons trouvé surtout du Viséen et du Permien à Fusulinidés; en outre, l'existence de l'Ouralien, indiquée d'abord sous réserves, est maintenant bien établie, M. Ciry ayant reconnu *Schwagerina princeps* Ehrenbg. dans les calcaires de Lodumu); *d*, zone du Teke Dagh (serpentines, radiolarites, Flysch); *e*, zone nummulitique de Bâla (la *série gypsifère*, ici dominante, est postérieure à des calcaires à Nummulites lutétiennes; en outre, on ne peut la séparer de celle qui, plus à l'Est, entre Sivas et Kangal, supporte des calcaires à *Potamides Lamarcki* Brgnt.).

Abstraction faite des plissements antérieurs au dépôt du Flysch (celui-ci, près de Haymana, comprend à la fois du Crétacé supérieur et du Nummulitique), les chaînes galates ont été plissées au Nummulitique, après le dépôt de la série gypsifère, dont les plis sont assez serrés à Yuva, plus amples dans les zones du Teke Dagh et de Bâla.

Depuis les environs d'Ankara, on suit les chaînes galates d'une part vers le Nord-Est (ces chaînes se relient aux rameaux méridionaux des chaînes pontiques dans la région d'Amasia), d'autre part vers le Grand Lac Salé (Tuz Göl); leur direction s'infléchit alors, d'abord vers le Sud, puis vers le Sud-Est, le long du bord oriental du Tuz Göl, où la série gypsifère est

---

([1]) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1592, 1754, 1960; **197**, 1933, p. 1134; **200**, 1935, p. 767.

encore fortement plissée, tandis que les calcaire lacustres miocènes sont seulement faillés.

Au delà du Tuz Göl, le prolongement de l'arc plissé galate vers le Sud-Est est masqué par le Miocène tabulaire, mais au delà du domaine miocène, entre l'Ak Göl d'Eregli et le Taurus, dans la région d'Ivriz, on retrouve une structure zonaire, analogue à celle des régions galates. Des environs d'Eregli à la vallée du Çakit, les plis sont dirigés d'abord vers le Sud-Est, puis vers l'Est et enfin vers le Nord-Est.

Par exemple, en allant des environs d'Eregli vers le Sud (Ivriz), on traverse d'abord la série gypsifère et le Flysch, puis un ensemble d'ophiolites, de radiolarites, de schistes lustrés; au delà viendrait le Paléozoïque. Cette succession zonaire est analogue à celle qu'on observe entre le Tuz Göl et l'Elma Dagh. Ou bien les plis de la région d'Ivriz se relient directement aux plis galates de part et d'autre du domaine miocène, ou bien il s'agit de deux rameaux voisins.

Les zones plissées décrites ici relient les chaînes pontiques et les chaînes tauriques à travers l'Anatolie Centrale; celle-ci nous apparaît, non pas comme un vaste massif stable pendant les plissements alpins, mais comme un assemblage de régions relativement rigides et de zones faibles où des plis se sont formés jusqu'à l'Oligocène.

GÉOLOGIE. — *Sur les bauxites de la Lika* (*Yougoslavie*).
Note de M. **Georges Emelianoff**, présentée par M. Charles Jacob.

L'existence de bauxites dans les environs de Gračac et de Rudopolje à l'Est du Velebit, dans la vallée de la Lika, est connue depuis les travaux de Kišpatić et de Tučan (de Zagreb). Ces savants ont montré que les bauxites de cette région sont caractérisées, minéralogiquement, par le diaspore et, géologiquement, par leur situation dans les terrains du Trias [1].

M. Jacques de Lapparent a montré, d'autre part, que les bauxites de Grèce sont, elles aussi, des bauxites à diaspore, mais que l'âge de leur formation doit être rapporté au Crétacé supérieur [2]. Comme en outre il

---

(1) M. Kispatić. *Neues Jahrbuch für Min. Geol. und Pal.*, Stuttgart, 34, 1912, p. 513; F. Tučan, *Prilog. mineralnome i kemijskome poznavanju Lickih boxita*. Zagreb, 1934.

(2) J. de Lapparent, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1162.

existe en Dalmatie et en Herzegovine, dans le Crétacé supérieur et dans l'Éocène, des bauxites à bœhmite et à gibbsite, dans la constitution desquelles n'entre pas le diaspore, il était intéressant de préciser l'âge des bauxites de la Lika. C'est l'objet de cette Note.

Géologiquement, la région de Gračac-Bruvno est formée d'un large dôme à noyau triasique. Les flancs de ce dôme sont jalonnés par une ceinture de gîtes de bauxites. La situation de ces derniers est particulièrement nette aux environs de Bruvno (Vodena Glava), sur le flanc nord du dôme, et près de Lisina Selo, au pied du Tomashev Vrh, sur son flanc sud.

En ces points j'ai pu constater que les gîtes bauxitiques, du type *en poches de décalcification*, avaient comme mur un calcaire blanc à *Daonella Moussoni* d'âge vraisemblablement carnien, qui repose sur une dolomie saccharoïde, et comme toit une brèche ferrugineuse, chargée des pisolites de la bauxite, dont l'épaisseur varie de 3 à 5^m.

Cette brèche est recouverte par une assise de marnes rouges finement sablonneuses de 30^m de puissance sur laquelle repose une dolomie saccharoïde analogue à celle que l'on voit au mur du minerai. Il y a, sur cette dolomie, une très épaisse série de calcaires gris bien stratifiés, entremêlés de grès dolomitiques bitumineux dont la base n'est pas fossilifère mais qui fournit, dans les assises du sommet, de rares *Megalodus pumilis* et des *Lithiotis* témoignant de leur âge liasique.

L'âge exact des couches du toit des bauxites, c'est-à-dire de la brèche, des marnes rouges et de la dolomie supérieure est difficile à préciser avec exactitude en l'absence de fossiles. Par analogie entre les deux niveaux dolomitiques, il semble qu'on puisse classer cette série dans le Trias supérieur, probablement dans le Norien, car cet étage est transgressif dans le Velebit.

En tout cas, la présence de la brèche indique nettement une période d'émersion (probablement située entre le Carnien et le Norien). La sédimentation n'aurait été interrompue que pendant un court moment. Les marnes rouges indiqueraient le retour de la mer; puis le rétablissement des anciennes conditions de sédimentation se serait manifesté par la formation de la dolomie supérieure.

Quoi qu'il en soit, les bauxites sont très nettement dans la masse des terrains dont je viens de parler. Elles sont stratigraphiquement antérieures aux dépôts du Lias à *Megalodus* et *Lithiotis*. Elles sont, de ce fait, les plus anciennes dont on puisse enregistrer la présence dans les pays balkaniques.

Leur position actuelle ne peut d'ailleurs en aucune manière être imputée à des accidents orogéniques. La tectonique de la région est fort simple. En dehors des plis, on ne relève que la présence de failles pseudo-verticales, affectant en particulier le sommet du dôme triasique et sa zone bordière, et l'on ne constate l'existence d'aucun mouvement tangentiel important.

GÉOLOGIE APPLIQUÉE. — *Sur les schistes bitumineux de Saulx-de-Vesoul.* Note [1] de M. **Louis Longchambon.**

Nous avons déjà présenté à grands traits l'extension du faciès hydrocarburé toarcien dans l'est de la France [2]. La présente Communication précise nos connaissances sur le Toarcien bitumineux dans la région de Saulx-de-Vesoul.

La zone dans laquelle le Toarcien constitue le sol et le sous-sol immédiat a été portée sur la carte ci-après. En dehors des affleurements très nombreux, le Toarcien a été reconnu par sondages [3]. Les cotes extrêmes entre lesquelles le schiste bitumineux a été identifié, sont données ci-dessous :

Sondages.	Cotes extrêmes du schiste.		Épaisseurs.	Sondages.	Cotes extrêmes du schiste.		Épaisseurs.
			m				m
1.....	— 5	— 22	17	10.....	— 4	—31	27
2.....	—72	— 91	19	11.....	— 8	—37	29
3.....	—98	—118	20	12.....	— 8	—41	33
4.....	0	— 7	7	13.....	placé sous le Toarcien		
5.....	— 2	— 13	11	14.....	— 4	—18	14
6.....	0	— 7	7	15.....	0	—18	18
7.....	0	— 8	8	16.....	— 2	—31	29
8.....	0	— 2,50	2,50	17.....	—40	—70	30
9.....	0	— 8,60	8,60	18.....	—59	—89	30

Les sondages 2 et 3 ainsi qne 17 et 18 ont atteint le schiste en place sous un recouvrement important de Bajocien. On peut remarquer que l'épaisseur du Toarcien bitumineux, à 10^{km} de distance, varie de 20^{m} (sondages 2 et 3) à 30^{m} (sondages 17 et 18).

La teneur en huile varie d'une façon sensible d'un point à l'autre dans un

(1) Séance du 9 décembre 1935.

(2) L. et H. Longchambon, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1229.

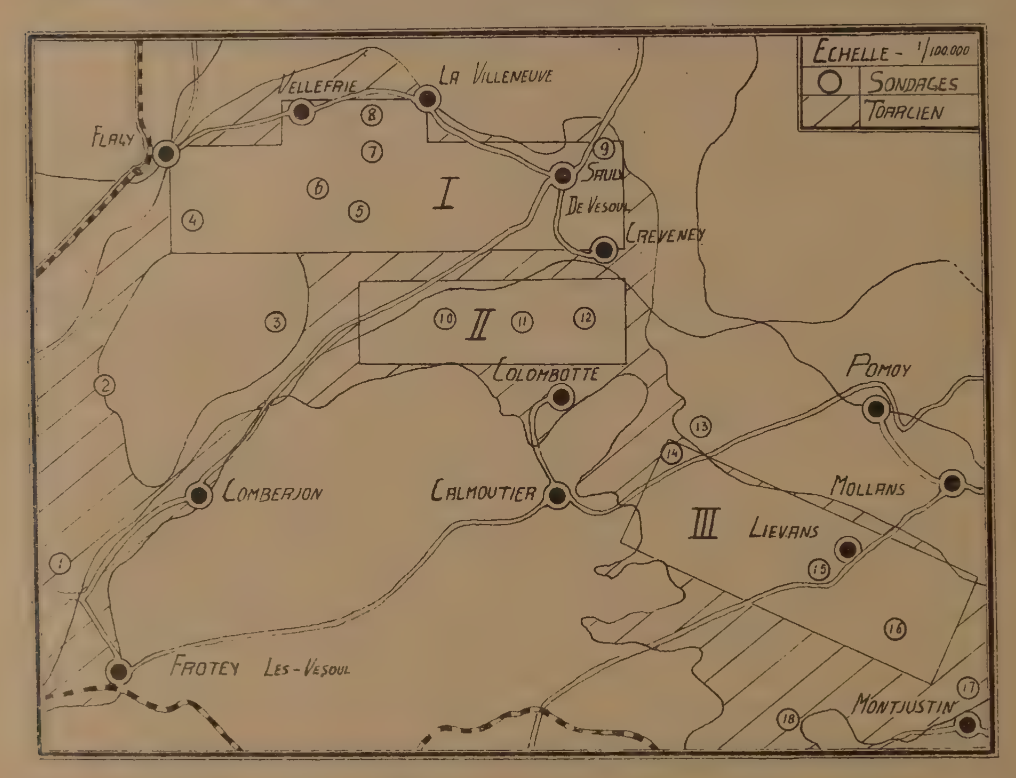
(3) Sondages de MM. Petit, H. Velin, Planchin et Hinzelin.

même plan de sédimentation, et de façon plus considérable lorsqu'on fait des prélèvements sur une ligne perpendiculaire à la sédimentation.

Voici quelle est la variation de la teneur en huile sur une ligne horizontale partant du point 11 vers le Nord, prélèvements moyens effectués tous les 20^m, à la cote $+ 22^m$ au-dessus de la base du Toarcien bitumineux :

Teneurs : 5,5; 5,7; 6; 6,2; 4,6; 4,8; 6,3; 6.

Ci-dessous la variation de la teneur en huile au point II dans le sens



vertical, sur prélèvements représentant la moyenne d'une couche de 2^m d'épaisseur :

Cotes	0 — 2.	— 2 — 4.	— 4 — 6.	— 6 — 8.	— 8 — 10.	— 10 — 12.
Teneurs	5,5	5,0	5,3	4,4	4,3	4,4
Cotes	— 12 — 14.	— 14 — 16.	— 16 — 18.	— 18 — 20.	— 20 — 22.	
Teneurs	3,6	4,1	5,5	4,5	7,1	

La teneur moyenne de la couche est 4,9 pour 100 en poids. Le relèvement de la teneur à la base même du Toarcien est assez constant.

Si l'on tient seulement compte des régions où le schiste affleure à la surface du sol et permet une exploitation en carrière, on peut diviser les environs de Saulx-de-Vesoul en trois secteurs dans lesquels le schiste se trouve sous une épaisseur de stérile ne dépassant pas 5m. Le secteur I, d'une superficie de 1570 hectares et d'une épaisseur moyenne de 4m, représente 125 millions de tonnes de schistes, soit 6 millions de tonnes d'huile. Le secteur II, d'une superficie de 630 hectares exploitables avec une épaisseur moyenne de 12m, représente 7,5 millions de tonnes d'huile. Enfin, le secteur III, avec une superficie de 1150 hectares et une épaisseur moyenne de 10m, représente 11,5 millions de tonnes d'huile. Soit, au total, 25 millions de tonnes d'huile brute.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la cytologie des bacilles de l'intestin des têtards.* Note de Mlle **Berthe Delaporte**, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Bernard Collin a décrit deux Bacilles géants (*B. camptospora* et *B. enterothrix*) qu'il a trouvés dans l'intestin des têtards d'*Alyte*. Nous avons retrouvé dans des têtards de *Rana temporaria*, *Bufo vulgaris* et *Alytes obstetricans*, ces très grands Bacilles qui mesurent de 2 à 4 et même 5μ de large sur 30 à 80μ et parfois davantage, accompagnés de plusieurs espèces bactériennes qui, tout en étant de dimensions moindres, possèdent cependant de 1 à 2μ de large sur 5 à 20μ de long. Parmi ces dernières, certaines sont peut-être simplement de jeunes cellules des grands Bacilles de Collin, mais d'autres appartiennent certainement à des espèces différentes, dont l'une est vraisemblablement le *B. Collini* décrit récemment par A.-Ch. Hollande, et dont d'autres n'ont pas été signalées. Une espèce entre autre est constituée par des cellules de 3 à 4μ de large et d'une longueur de 4 à 15μ, associées en longs filaments flexibles et mobiles se déplaçant en décrivant une hélice; les spores, toujours uniques, ont à maturité environ 2 à 3μ de large et 4 à 7μ de long et sont situées en général alternativement à une extrémité et à l'autre de chaque cellule, elles paraissent ainsi être placées deux par deux, mais sont en réalité séparées par une cloison transversale. Elles se forment simultanément dans les cellules d'un même filament.

Ces bacilles, dont les plus grands ont les dimensions du *B. Bütschlii*, constituent un matériel excellent pour l'étude cytologique. La plupart forment,

comme ce Bacille découvert et étudié par Schaudinn, deux spores situées habituellement au voisinage des extrémités. Nous les avons étudiés à l'état frais, par colorations vitales et post-vitales, et sur frottis du contenu intestinal de têtard fixés par divers fixateurs (liquides de Perenyi, de Lennossék, de Bouin, le formol, l'alcool). Dans toutes ces diverses espèces de Bacilles, nous avons trouvé une structure analogue : un filament axial semblable à celui découvert par Schaudinn dans le *B. Bütschlii* au moment de la sporulation, retrouvé ensuite dans une Chlamydo-bactériale par Swellengrebel, dans *B. spirogyra*, par Dobell, puis par Guilliermond dans un Bacille de l'intestin de l'Oursin et tout récemment dans *B. mycoïdes* et *B. megatherium*. Ce filament axial, formé de granules chromatiques serrés les uns contre les autres, se présente dans les cellules qui n'ont pas de spore sous l'aspect d'une ligne plus ou moins sinueuse traversant la bactérie suivant toute sa longueur et s'arrêtant généralement à une faible distance de chacune des extrémités. Il n'est pas colorable vitalement, mais nous avons obtenu sa coloration post-vitale par le bleu de crésyl dans chacune des différentes espèces. On peut alors s'assurer qu'il n'est pas formé de métachromatine. Après fixation, il se colore en noir par l'hématoxyline ferrique et en bleu par l'hématoxyline de Delafield. Il nous a donné, de même que le filament axial du *B. mycoides* décrit par Guilliermond, une réaction nucléale de Feulgen positive très nette. Il nous semble donc logique d'admettre qu'il correspond à une forme figurée de la substance nucléaire des Bactéries; cette image serait constante ou visible seulement à un certain stade du développement de la cellule, selon les diverses formes des Bacilles.

Au moment où la cellule va sporuler, il se produit une condensation d'une partie de la substance chromatique de ce filament axial au point où la spore se formera, puis on aperçoit une auréole claire à la place où se trouvera plus tard la membrane sporale. On distingue alors très nettement à l'intérieur de la spore un filament souvent sinueux, sidérophile, et présentant la réaction nucléale de Feulgen. La spore retient ensuite de plus en plus la laque ferrique, et l'on ne distingue plus rien à son intérieur. C'est vers ce stade que le filament axial de la cellule bactérienne cesse d'être visible; il en reste parfois des granulations chromatiques disséminées dans le protoplasme. Enfin, la spore arrive à maturité et ne se laisse plus pénétrer par les divers colorants, mais la réaction nucléale de Feulgen montre toujours alors, avec la plus grande netteté, en son centre, et même lorsqu'elle se trouve complètement libre, un filament axial sinueux rouge violacé.

A.-Ch. Hollande, qui, seul jusqu'à présent, a étudié la cytologie des

grandes Bactéries des têtards, a trouvé un filament analogue dans quelques rares cellules bactériennes, mais assez fréquemment dans les jeunes spores (de *B. enterothrix* principalement). Il l'interprète comme une substance métachromatique cyanophile condensée présentant, par coloration aux éosinates à la soude, la couleur de la chromatine nucléaire, mais lui refuse une signification nucléaire, de même qu'un rôle de matière de réserve. Il s'appuie, pour fonder son opinion, sur ce que, dit-il, cette substance peut disparaître avant la mort, n'existe pas chez les germes sortant de la spore des espèces cultivables, est répartie inégalement dans les deux cellules filles au cours de la division et ne donne pas une réaction nucléale de Feulgen positive chez les Bactéries.

Or nos recherches nous ont montré que ce filament axial, que nous avons trouvé d'une manière très fréquente dans les Bacilles examinés, présente tous les caractères de coloration de la chromatine, existe aussi bien dans les cellules provenant de la germination des spores que dans les cellules adultes, qu'il se divise en deux parties à peu près égales au cours de la division cellulaire et qu'il donne, et lui seul, dans la cellule, une réaction nucléale de Feulgen parfaitement nette. D'autre part, nous l'avons trouvé par coloration à l'hématoxyline ferrique dans certaines spores jeunes et, en tous cas, il est constamment visible dans les jeunes spores et dans les spores mûres par la réaction de Feulgen.

Nous croyons que ce filament axial qu'on observe dans la plupart des cellules des Bactéries de l'intestin du têtard et qui est constant dans la spore représente une condensation de la chromatine qui est assimilable à une forme réduite du corps central des Cyanophycées et correspond par conséquent à un équivalent du noyau.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Capacité amylogène et masse organique des plastes.* Note de M. **Albert Maige**, présentée par M. Marin Molliard.

Pour évaluer comparativement les masses organiques des plastes amylifères, il existe un procédé cytophysiologique qui consiste à apprécier le volume des masses chlorophylliennes qu'ils produisent dans une réaction chloroplastogène.

Si l'on applique cette méthode aux plastes amylifères des cellules superficielles des jeunes tubercules de Pomme de terre, en choisissant des cellules où il existe de petits et de gros plastes verdissant simultanément,

et en faisant porter l'observation sur un certain nombre de plastes de manière à éviter les écarts individuels, on constate que la masse verte produite par les gros plastes est bien plus volumineuse que celle résultant de la réaction des petits. La même remarque peut être faite dans les cotylédons frais verdissants de Haricot sur les plastes amylifères tardifs et sur les plastes amylifères des écailles verdissantes de bulbes de Lis.

Une observation analogue se présente également sur les plastes amylifères des hypocotyles de Haricot. Si l'on examine leur réaction amylogène à divers instants, pendant la maturation de la graine et dans la graine sèche, en disposant les axes embryonnaires sur du buvard humide, on constate que ces plastes produisent d'abord une réaction en calotte de quelques loges uniquement du côté où l'écorce plastidale est la plus épaisse, puis ultérieurement une réaction avec des loges nombreuses sur tout le pourtour du plaste; dans ce dernier cas les loges amylifères correspondantes sont beaucoup plus abondantes du côté de la calotte, ce ce qui montre que celle-ci possède une masse organique plastidale plus grande, correspondant à une production d'amidon plus forte.

Le rapport de dépendance existant entre la réaction amylogène du plaste et la masse de ce dernier, rapport déjà remarqué d'ailleurs par Guilliermond dans certaines de ses observations, et d'autre part l'usure amylogène du plaste causée par son fonctionnement, présentent une grande importance pour la conception générale de l'amylogénèse. Ces faits s'accordent en effet parfaitement, avec l'hypothèse de la formation de l'amidon par l'action d'un catalyseur produit en quantité limitée par le plaste, à l'aide de certains éléments de sa substance propre, et sans doute comme je l'ai montré antérieurement d'un apport venant du cytoplasme, et sont au contraire défavorables à l'hypothèse de Devaux, suivant laquelle l'amidon résulterait de l'action des molécules orientées des surfaces plasmiques internes des vacuoles amylogènes.

Il ne faudrait pas croire cependant que l'arrêt du développement des grains d'amidon dans la cellule coïncide avec l'épuisement du plaste en éléments susceptibles de former le catalyseur. Cet arrêt peut en effet survenir bien avant, car il dépend principalement de l'activité amylasique de la cellule. J'ai observé en effet que lorsque cette activité amylasique est faible, comme il arrive dans certains cotylédons frais de Haricot mis isolés en germination, on obtient des plastes amylifères secondaires uniloculaires beaucoup plus volumineux, que les plastes pluriloculaires que produit le même cotylédon prélevé à un état de maturité complète et où l'amylase

est plus active. L'arrêt de développement du grain se produit au moment où l'action amylasique du cytoplasme paralyse l'action catalytique condensatrice, qui s'exerce autour des vacuoles amylifères du plaste, et cet arrêt coïncide généralement, dans l'évolution amylifère naturelle des cellules, avec une accentuation de cette action amylasique en rapport avec une évolution physico-chimique du cytoplasme. Le phénomène est très net dans l'évolution des cotylédons de Légumineuses, rejets de Pomme de terre, bulbes de Jacinthe, où il est souvent accompagné de fentes de corrosion, il est aussi très visible, même dans le cas où le grain cessant de croître prolifère latéralement pluriloculairement, comme on peut le voir dans le développement de certains albumens de Maïs sucré où l'arrêt précoce de croissance des grains, qui précède immédiatement leur réaction pluriloculaire pendant la synthèse, est accompagné d'une corrosion amylasique marquée, que j'ai observée aussi dans des cas exceptionnels dans l'évolution des plastes amylifères des embryons secs de Haricot placés sur glucose à 5 pour 100 à 30°.

En fait l'arrêt de croissance du grain d'amidon survient à des états très divers de l'épuisement amylogène du plaste. Dans l'axe hypocotyle du Haricot, les plastes amylifères au moment où cesse son développement dans la graine mûrissante, ont conservé presque intacte leur capacité amylogène, comme le montre leur évolution ultérieure, tandis que cette capacité est devenue si faible dans les gros plastes amylifères des cotylédons frais ou secs, qu'il est impossible de les faire réagir quelle que soit la concentration de la solution sucrée sur laquelle on les cultive. Il en est de même des anciens plastes des tubercules de Ficaire à un moment quelconque de l'hydrolyse. Toutefois il ne faudrait pas conclure que cette capacité a disparu entièrement, car j'ai réussi dans certaines expériences à faire réagir pluriloculairement les gros plastes amylifères de Haricot, en m'adressant à des cotylédons frais et en opérant sur la région voisine de l'insertion sur l'hypocotyle.

En résumé, il résulte de ce qui précède :

1° qu'un plaste possède une action catalytique condensatrice limitée en rapport avec sa masse organique et qui s'épuise avec son fonctionnement amylogène;

2° que cette action condensatrice résulte de la production par le plaste d'un catalyseur spécial;

3° que l'arrêt de croissance du grain qui se produit lorsque l'action

précitée est paralysée par l'action amylasique antagoniste peut survenir à des stades très divers d'épuisement de l'écorce plastidale.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'inulogenèse chez les Composées.* Note de M. **Henri Colin**, présentée par Marin Molliard.

Les *Helianthus* annuels sont dépourvus d'inuline, les vivaces, au contraire, en ont en abondance. La raison de cette différence nous échappe; on ne sait rien des ferments préposés à la genèse de l'inuline et il n'a jamais été question d'un dispositif cytologique quelconque en rapport avec l'inulogenèse.

L'inuline n'est pas confinée aux organes pérennants, rhizomes ou tubercules, des Hélianthes vivaces; elle se forme également dans les tiges, et cela indépendamment de toute relation avec l'appareil souterrain : un greffon de Topinambour, enté sur Soleil, se gorge d'inuline faute de pouvoir évacuer assez vite les sucres qu'il élabore.

C'est en vain qu'on a recours à cet artifice ou à d'autres analogues, à la décortication annulaire, par exemple, pour provoquer la formation d'inuline dans la tige de Soleil. Les injections de sucres n'ont, elles non plus, d'autre résultat que de favoriser l'élaboration des tissus, du ligneux en particulier. Il n'y a, d'ailleurs, aucune incompatibilité entre la lignification et la présence de l'inuline; des Composées arborescentes telles que *Baccharis halimifolia* en sont remplies. L'inuline introduite artificiellement dans une tige de Soleil, par injection ou, mieux encore, par greffage d'un rameau de Topinambour, ne peut s'y maintenir telle quelle et s'hydrolyse assez vite.

Le cas des *Helianthus* n'est pas isolé; de nombreuses analyses, accumulées depuis des années, m'ont convaincu qu'en général les espèces annuelles des petites Composées à racines grêles et fasciculées sont dépourvues d'inuline. Il en est ainsi, notamment, de *Senecio communis*, d'*Artemisia annua*, alors que les plantes vivaces de ces mêmes genres en sont saturées. Les espèces, telles que *Senecio cinerea*, qui n'ont pas de rhizome charnu, mais dont le feuillage persiste durant les hivers peu rigoureux et qui bourgeonnent du collet au printemps, renferment, elles aussi, de l'inuline. Bien entendu, ce n'est pas à la pérennance comme telle qu'est liée la présence de l'inuline mais aux organes d'entrepôt qu'elle comporte; les

Synanthérées annuelles ou bisannuelles à racines succulentes, comme les Chicorées cultivées, ont toutes de l'inuline.

Dans une même plante, il s'en faut que tous les organes soient aptes à l'inulogenèse. On ne trouve pas, en général, d'inuline dans les feuilles, pas même, en fin de saison, dans celles de Topinambour, alors que la tige en regorge. Si les extraits alcooliques des feuilles automnales sont nettement lévogyres, le pouvoir rotatoire du stock glucidique pouvant s'abaisser jusqu'à —30°, la raison en est uniquement dans l'abondance du sucre réducteur où prédomine le fructose. Les pétioles des plantes de nos régions n'ont pas plus d'inuline que les limbes, quoi qu'on fasse pour ralentir la migration des sucres, la condensation ne commence, tout au plus, que dans la tige.

Dans celle de Topinambour, on l'observe de bonne heure, à partir de la base. Dans la tige de Dahlia, elle se fait difficilement, la concentration en sucres étant des plus faibles, mais il est facile de la provoquer par injection de sucres ou par décortication annulaire. J'ai trouvé ainsi, au-dessus du bourrelet, jusqu'à 4 pour 100 de glucides, dont les deux tiers d'inuline, avec 0,4 de sucre réducteur et 0,8 de saccharose, le tout ayant un pouvoir rotatoire de —20°.

Rien de tel ne s'obtient sur les tiges de seconde année. J'ai examiné de près celles des Chicorées cultivées (Magdebourg, Withoof) sans y rencontrer jamais d'inuline. Aux injections de sucres (glucose, fructose, saccharose), très faciles dans des tiges aussi fistuleuses, et tolérées à merveille, la plante réagit d'une façon presque explosive par le développement des rameaux.

Si l'on ajoute que l'inuline ne se voit jamais dans les graines des Composées, pas même à titre transitoire, comme c'est le cas pour divers fructosanes dans les graines de Monocotylédones, il reste qu'elle est localisée surtout dans les organes souterrains, racines charnues, rhizomes, tubercules.

L'accroissement de la teneur en sucres suffit souvent à provoquer la formation d'inuline en un point quelconque de la tige; il n'est pas péremptoire toutefois, et reste inopérant non seulement sur les feuilles, mais, pour certaines espèces, à tous les niveaux de la tige et de la racine.

Ci-joint les résultats de quelques analyses parmi les plus suggestives (R, S, I = sucre réducteur, saccharose, inuline pour 100 de plante fraîche; $[\alpha_1]$, $[\alpha_2]$ = pouvoirs rotatoires du stock glucidique avant et après hydrolyse) :

	$[\alpha_1]$.	R.	S.	I.	$[\alpha_2]$.
Senecio vulgaris, racine	+62	0,10	0,90	0	−12
» » , tige	+46	0,20	2,45	0	−23
» *Doria*, rhizome	−18	0,20	2,20	6,80	−69
» *cinerca*, racine	−12	0,08	0,20	0,72	−50
» » , tige	−14	0,08	0,12	0,60	−77
Artemisia annua, racine	+40	0,60	0,54	0	−18
» *vulgaris*, rhizome	−19	0,20	2,01	7,01	−68
Baccharis halimifolia, bois	−25	0,62	0,82	4,12	−80
Topinambour, feuilles automnales	−30	1,28	0,84	0	−47

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'absorption de l'acide oxalique par l'*Aspergillus repens. Note de MM. **Denis Bach** et **Jean Fournier**, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Nous avons montré que [1] l'*Aspergillus niger* peut absorber l'acide oxalique non seulement sous forme de molécule non ionisée, comme l'avait montré Sakamura, mais aussi sous forme d'ions *oxalate acide* (COOH-COO). Il était intéressant d'étendre ces recherches à l'*Aspergillus repens* dont on connaît la grande sensibilité à l'action infertilisante de l'acide oxalique. Celle-ci est telle que, même pour de faibles concentrations d'acide oxalique, la germination des spores est inhibée dès pH 4. On ne pourra donc expérimenter ici qu'avec des mycéliums développés sur un autre milieu, puis mis en contact de l'acide oxalique.

Les mycéliums ont été obtenus sur un milieu à base de décoction de carottes, glucosée et citratée, par culture de 7 jours sur 25^{cm} de liquide, à 27°. Ils pesaient environ 140^{mg}. Le milieu sur lequel on les fait agir est le milieu de Czapeck, où la source d'azote est le nitrate d'ammoniaque N/10 et renfermant 140^{mg} d'acide oxalique pour 25^{cm}.

Première série : Milieux avec 5 pour 100 de glucose, ajustés à pH 4,01, 5,96 *et* 6,18. *Temps de contact :* 8 *heures et* 24 *heures à* 27°. — Notons d'abord que, par suite du phénomène de convergence du pH qui amène dans tous les cas la réaction vers la valeur moyenne pH 5,5 à pH 5,8, les

(1) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 982.

milieux mis en œuvre restent toujours dans une zone moins acide que pH 3,5 et où l'acide ne peut exister sous forme de molécules non ionisées. L'absorption, si elle existe, ne peut être due qu'à une des formes de dissociation de l'acide. Or, cette absorption est considérable et atteint, dans le cas le plus favorable, 70^{mg} en 24 heures, soit la moitié de l'acide mis en œuvre. Elle est très exactement proportionnelle à la concentration de l'ion oxalate acide qui, maximum à pH 3,5, décroît et s'annule à pH 6,5 (Tableau I).

TABLEAU I.

pH initial.	Après 8 heures. pH.	Acide disparu.	Poids du mycélium.	Après 24 heures. pH.	Acide disparu.	Poids du mycélium.
		mm	mm		mm	mm
4,01	5,02	38	150	5,45	71	170
	5,05	36	153	5,45	70	176
5,96	5,44	17	145	5,45	47	181
	5,42	18	150	5,41	45	190
6,28	5,97	7	142	5,94	23	163
	5,96	6	145	5,92	22	168

Deuxième série : Milieux non glucosés. Mêmes conditions opératoires. — Les milieux couvrent ici une zone considérable de l'échelle des pH de 2,62 à 6,99. Dans les deux premiers (pH 2,62 et pH 3,17) l'absorption est nulle, ce que l'on doit rapporter à la toxicité élevée de l'acide dans ces conditions. De tels milieux ne permettent pas le développement du champignon. L'un de nous l'avait montré, il y a 10 ans. Nous l'avons constaté à nouveau. Par contre, dans les milieux suivants (pH 4,3, pH 5,26, pH 6,25), l'absorption est manifeste et dans les conditions où se sont trouvés ces milieux, elle ne peut être due qu'à l'ion oxalate acide : ici aussi, elle est assez exactement proportionnelle à sa concentration. Enfin l'absorption est nulle dans le dernier milieu (pH 6,99) où l'acide n'existe que sous la forme d'ions *oxalate neutre* (COO-COO) (Tableau II).

TABLEAU II.

pH initial.	Après 8 heures. pH.	Acide disparu. (mm)	Poids du mycélium. (mm)	Après 24 heures. pH.	Acide disparu. (mm)	Poids du mycélium. (mm)
2,62	2,65	0,0	142	2,68	0,5	148
	2,64	0,5	148	2,65	0,0	146
3,17	3,20	0,0	147	3,20	0,0	137
	3,20	0,0	140	3,20	0,0	142
4,34	5,36	16,5	140	6,16	22	143
	5,32	16,5	138	6,15	23,5	142
5,26	6,00	9,0	135	6,28	11,5	138
	5,96	8,5	138	6,28	11,5	140
6,25	6,28	2,0	140	6,38	2,5	136
	6,28	2,0	142	6,35	2,5	142
6,99	7,01	0,0	138	7,03	0,0	140
	7,01	0,0	142	7,02	0,0	136

Conclusions. — L'acide oxalique, malgré sa toxicité élevée pour le champignon, peut néanmoins être absorbé en quantités si considérables que cela implique son utilisation comme aliment plastique ou énergétique. Cette *assimilation* est manifeste quand l'acide se trouve sous forme d'ions oxalate acide. Les résultats négatifs obtenus avec la forme non ionisée n'impliquent pas que celle-ci n'est pas absorbable. Ils indiquent seulement que la concentration des formes toxiques était suffisante pour inhiber le développement. Ces faits sont un exemple de plus que la toxicité et la valeur alimentaire d'une substance ne sont qu'une question de dose et de conditions de milieu.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Pomme de terre se reproduisant spontanément et sans culture.* Note de M. **Joseph Bouget**, transmise par M. Julien Costantin.

Il y a une vingtaine d'années, on découvrit à Roquelaure, dans le Gers, et au milieu d'une vigne, des pommes de terre d'un type provenant vraisemblablement d'une variété cultivée dans le pays. On ne les avait pas remarquées d'abord.

Au cours des années suivantes, on constata avec surprise que *ces plantes se reproduisaient spontanément*; cependant *on ne les semait pas et on ne les*

récoltait pas. Elles avaient des fleurs rosées, produisaient des baies et des graines; elles donnaient des tubercules, dont certains pesèrent jusqu'à 415^g. Quand on laissait ces tubercules dans le sol, à l'automne, sans les récolter, les plantes néanmoins reparaissaient et devenaient plus nombreuses d'année en année. Aujourd'hui ces pommes de terre occupent un certain espace dans la vigne.

C'est une croyance générale que, lorsque les tubercules ne sont pas arrachés pour la récolte, *ils ne tardent pas à se décomposer dans le sol* et que la plante ne se remontre pas spontanément au printemps de l'année suivante. Cette opinion est souvent contredite par l'expérience dans les Pyrénées et dans la région du Sud-Ouest. *On observe en effet fréquemment des pommes de terre repoussées au printemps*, dans un champ où ces plantes avaient été cultivées et récoltées l'été précédent.

Tel est le cas de la pomme de terre de Roquelaure; mais il y a dans celle-ci une autre particularité importante : c'est *la reproduction spontanée constante de la plante*, *qui se manifeste chaque année depuis plus de* 20 *ans*. On peut dire que les plantes nouvelles profitent des deux labours faits pour la vigne : le premier en mars, le second au début de mai; ce dernier soulève les tubercules qui sont en train de naître dans la terre entre les lignes de ceps. Au cours de la nouvelle culture, le cycle de la végétation se complète, car *ces plantes donnent spontanément des graines*, qui trouvent pour la formation de ces organes reproducteurs, dans le terrain argilo-calcaire, la nourriture nécessaire.

On suppose qu'à l'origine de cette pomme de terre un peu étrange, quelques tubercules se trouvaient dans le terreau apporté dans la vigne. Par la suite les tubercules se sont propagés par bouturage spontané et ont conservé indéfiniment cette même propriété, malgré la sécheresse prolongée des étés, les froids parfois rigoureux et les pluies souvent excessives de l'hiver. Il est probable que le sol et le climat agissent pour favoriser cette conservation.

On pourrait être tenté de penser, pour expliquer les faits précédents, que cette variété, à développement un peu anormal, *se reproduit par graine*. Cette hypothèse est peu vraisemblable, car elle *exigerait*, non seulement *la présence des champignons symbiotiques*, dont la nécessité a été établie par M. Costantin et ses collaborateurs (1), mais encore des installations spéciales et les soins assidus d'un personnel compétent.

---

(1) Costantin, Magrou, J. Bouget et Mlle Jaudel, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1195; **199**, 1934, p. 1547.

C'est donc la conservation pendant l'hiver des tubercules laissés dans le sol qui explique la reproduction spontanée des pommes de terre de Roquelaure. Cette conservation s'observe encore mieux dans la montagne, comme je l'ai observé au printemps dernier dans un champ d'expérience du Peyras (1400^m) où j'avais fait en 1934 une plantation en terre vierge de plants provenant de graines. A l'arrachage, effectué au mois de novembre 1934, de très petits tubercules ne furent pas aperçus et restèrent dans le sol pendant tout l'hiver. Au mois de mai 1935, j'ai aperçu dans ce même terrain 10 tiges naissantes de pommes de terre, et je me suis assuré qu'elles provenaient de 10 petits tubercules oubliés. Je les ai recueillis avec soin et transplantés dans un champ de culture voisin, où les 10 pieds se sont bien développés et ont donné à la récolte 101 tubercules d'un poids total de 1^{kg},350.

Dans une expérience de comparaison, faite à Bagnères (560^m) en 1934, sous des conditions identiques à celles du Peyras, je n'ai observé au printemps de 1935 aucune repousse, les petits tubercules oubliés dans le sol avaient péri certainement pendant l'hiver.

Il résulte de là que les terrains en pente de coteaux ou de montagnes à 1400^m paraissent plus favorables que les terrains en plaine à 560^m à la conservation des tubercules.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur la valeur fertilisante des différentes formes de l'acide phosphorique.* Note de MM. **Pierre Jolibois**, **H. Burgevin**, **G. Guyon** et **André Boullé**, transmise par M. Henry Le Chatelier.

On sait que dans les différents sels formés par le phosphore à l'état d'oxydation P^2O^5, l'ionisation, les degrés de condensation ou d'hydratation, la solubilité, prennent des valeurs différentes variables avec les modes d'obtention de ces sels.

Nous avons voulu examiner comment ces sels pris à l'état pur se comportent dans le sol, au point de vue de leur valeur fertilisante, avec le désir de n'employer aucun de ceux des produits commerciaux habituels, dont l'emploi est déjà sanctionné par une longue expérience. Les sels utilisés dans nos expériences ont été préparés au Laboratoire, analysés chimiquement et par rayons X, afin d'être certains qu'il s'agit uniquement d'espèces définies.

Afin de ne pas perturber les résultats obtenus, nous avons choisi comme

cation des sels étudiés, le calcium en raison de son importance dans les phénomènes d'échange de bases dont le sol est le siège.

Les expériences ont été réalisées en vases de végétation avec 10^{kg} de terre, à l'optimum d'humidité.

Les quantités de P^2O^5 introduites ont toujours été les mêmes et correspondent à une fumure de 40^{kg} et de 80^{kg} par hectare. Les sels ont été ajoutés dans les mêmes conditions de pulvérisation, de mélange et de fumure azotée et potassique.

Nous avons fait trois séries d'expériences :

1° essai avec de l'orge de printemps dans une terre calcaire à 9,2 pour 100, pH = 8,1, P^2O^5 = 0,17 pour 1000 soluble dans l'acide citrique à 2 pour 100.

2° essai avec de l'avoine de printemps dans une terre acide pH = 4,9, particulièrement pauvre en P^2O^5 (0,015 pour 1000 soluble dans l'acide citrique à 2 pour 100).

3° essai avec de l'avoine de printemps dans la terre venant de l'essai effectué en 1° l'année précédente, sans addition d'aucun engrais phosphorique.

	Terre calcaire.						Terre acide.
	Première année. — P^2O^5		Deuxième année (sans P^2O^5). — P^2O^5 (1re année)		Total des deux années		— P^2O^5 —
	40 K/Ha.	80 K/Ha.	40 K/Ha.	80 K/Ha.	40 K/Ha.	80 K/Ha.	40 K/Ha.
Témoins	100	100	100	100	100	100	100
Phosphate monocalcique	198	229	133	165	175	207	322
Métaphosphate de calcium cristallisé à 500°	91	–	–	–	–	–	105
Métaphosphate de calcium fondu et trempé	156	–	133	–	149	–	106
Phosphate bicalcique hydraté	193	228	122	180	168	211	330
Phosphate bicalcique anhydre	148	170	148	213	148	184	314
Pyrophosphate de calcium calciné à 500°	93	–	–	–	–	–	110
Phosphate tricalcique pur précipité et calciné à 1200°	96	100	–	–	–	–	319
Apatite fluorée synthétique	102	–	–	–	–	–	96
Hydroxyapatite précipitée et calcinée à 1200°	94	–	–	–	–	–	–

Les tableaux ci-dessus (moyennes pour chaque essai de 4 répétitions) montrent les résultats que nous avons obtenus en pesant la récolte (grain + paille) et en la ramenant à celle d'un témoin n'ayant pas reçu d'engrais phosphorique (récolte = 100).

Ces résultats appellent les conclusions suivantes :

1° le phosphate monocalcique, en terre calcaire et en terre acide, se classe au rang des meilleurs produits essayés;

2° le métaphosphate de calcium cristallisé est d'action nulle à cause de son insolubilité presque totale;

3° le métaphosphate de calcium fondu légèrement soluble est efficace dès la première année en terre alcaline; son utilisation se produit l'année suivante à cause de la lenteur des transformations qu'il subit dans le sol; en terre acide il est sans action, par suite des transformations qu'il subit et qui le rendent totalement insoluble;

4° le phosphate bicalcique hydraté entièrement soluble dans le citrate d'ammonium est un engrais qui, dans toutes les conditions considérées, a la même valeur que le phosphate monocalcique;

5° le phosphate bicalcique anhydre, en terre calcaire, subit dans le sol une hydratation lente qui en fait un engrais inférieur au précédent en première année et même sur une période de 2 années; en terre acide, il a presque la même valeur que le phosphate monocalcique, car l'acidité du sol catalyse cette hydratation;

6° le pyrophosphate, le phosphate tricalcique pur, l'apatite fluorée, l'hydroxyapatite sont des substances inertes en terrain calcaire: en terrain acide, le phosphate tricalcique pur est très assimilable, alors que l'apatite synthétique n'a aucune efficacité.

Le détail de ces expériences paraîtra dans un autre Recueil.

ZOOLOGIE. — *Sur la présence du genre* Anguilla *en Indochine française.* Note de M. **Pierre Chevey**, présentée par M. Charles Gravier.

Dans ses derniers travaux sur la répartition des Anguilles de la province maritime Indo-Pacifique, le regretté J. Schmidt plaçait parmi les rivages sans Anguilles la totalité des côtes de l'Indochine française. A l'époque de son passage à Nhatrang à bord du *Dana*, en 1929, je n'avais pu lui signaler, au cours de l'enquête qu'il poursuivait, que la référence d'un auteur déjà ancien, Tiraut. Ce dernier a en effet inclus l'*Anguilla Elphinstonei* Sykes (= *bengalensis* Gray) dans la liste des Poissons de la Rivière de Hué. Je précisais, d'ailleurs, que je n'avais, moi-même, jamais réobservé d'Anguille en Indochine et que la détermination de Tiraut me paraissait sujette à caution. Toutefois, j'ajoutais que Krempf, dès 1925, avait attiré l'attention sur la capture de leptocéphales dans les pêches pélagiques faites la nuit, à la lumière électrique, à bord du *de Lanessan* au large du Golfe du Tonkin et jusque sur les côtes du Sud Annam à la hauteur de Nhatrang.

Or, tout récemment, le Service de Pisciculture de l'Institut des recherches agronomiques de Hanoï, m'a envoyé un poisson nommé Cá linh ou Cá thièt linh en tonkinois pêché dans le fleuve Rouge à Thauh-Tri (province de Hadong) et que j'ai reconnu comme étant l'*Anguilla japonica* Schlegel, espèce des régions tempérées du Pacifique NW.

Cette découverte présente un triple intérêt :

1° en remettant en cause l'exactitude de la détermination de Tiraut elle permet de rattacher à cette question la découverte des larves leptocéphales faite à bord du *de Lanessan* dès 1925.

2° elle étend à tout le Nord de l'Indochine l'aire de répartition d'*Anguilla japonica*

3° elle vient à l'appui des conceptions exposées à plusieurs reprises d'abord par Krempf et ensuite par moi-même, sur la circulation des eaux dans la mer de Chine.

1° En ce qui concerne les observations de Tiraut, il devient possible que celui-ci ait vu des Anguilles à Hué; mais il reste probable que sa détermination spécifique est erronée, l'*A. Elphinstonei* n'existant en effet que sur le versant W de l'Indomalaisie et le genre *Anguilla* faisant totalement défaut à Malacca et dans le golfe de Siam, d'après Schmidt.

2° L'aire de répartition d'*A. japonica* dont la limite méridionale, avant notre observation, était l'île de Haindu, doit désormais englober le delta Tonkinois.

3° Enfin rappelons que Krempf avait établi dès 1928, que les côtes orientales de la péninsule indochinoise étaient le siège de courants froids, d'origine septentrionale, permanents, ne changeant point de sens durant le cours de toute l'année, malgré l'inversion semestrielle des moussons; tandis que sur l'autre bord de la mer de Chine, c'est-à-dire sur les côtes occidentales des Philippines, régnaient des courants côtiers de sens inverse transportant des eaux chaudes d'origine méridionale. J'ai moi-même apporté, à l'appui de cette conception, diverses preuves océanographiques (disposition des isothermes le long des côtes indochinoises) et biologiques (présence de poissons de la faune japonaise en Annam; répartition géographique du Requin, Baleine).

Or Schmidt établit ainsi la répartition des Anguilles autour de la mer de Chine. Dans le Sud-Ouest et le Sud, aucune Anguille. A l'Est (Philippines) cinq espèces : *A. manillensis*, *A. mauritiana*, *A. celebesensis*, *A. pacifica*, *A. Spengeli*. Au Nord et au Nord-Ouest deux espèces à Formose : *A. mauritiana* qui trouve là sa limite Nord et *A. japonica*; une espèce au Japon, en Chine et à Hainan : *A. japonica* qui doit désormais être citée aussi du Tonkin. On conviendra qu'il est frappant de constater à quel point cette répartition cadre avec nos conceptions sur les courants de la mer de Chine, surtout si l'on songe qu'il s'agit d'animaux à larves flottantes. Dans l'Est, où les courants amènent des eaux chaudes jusqu'à une latitude relativement élevée, les Philippines sont peuplées d'Anguilles tropicales dont l'extrême avant-garde remonte jusqu'à Formose avec l'*A. mauritiana*. Dans le Nord-Ouest, au contraire, où les courants amènent des eaux froides jusqu'à une latitude relativement basse, seule *A. japonica*, espèce nordique, est signalée et son aire d'extension doit désormais englober une partie des côtes orientales de l'Indochine française le long desquelles nous avons précisément décelé l'existence de courants froids.

C'est d'ailleurs l'extension vers le Sud de ces mêmes courants qui me fait conclure à l'impossibilité de l'existence à Hué et dans le centre Annam d'*A. Elphinstonei*, espèce tropicale. Tiraut a peut-être observé, en la circonstance, *A. japonica*.

ZOOLOGIE. — *Phénomènes de résorption dans l'endosquelette des Décapodes brachyoures, au cours de la période qui précède la mue.* Note de M. **Pierre Drach**, présentée par M. Charles Pérez.

Nous avons (¹) mis en évidence et évalué quantitativement les résorptions subies avant la mue par le squelette tégumentaire externe des Décapodes brachyoures. Si l'on excepte la ligne de déhiscence du bouclier dorsal et l'aire triangulaire de la base des pinces, ces résorptions ne se traduisent par aucun changement morphologique visible, mais seulement par une diminution d'épaisseur de la carapace et un changement dans les proportions relatives de ses constituants minéraux et organiques.

Il en est tout autrement dans l'endosquelette; ici la résorption va jusqu'à la disparition totale de certaines zones et entraîne un changement dans les connexions des différentes parties; ces modifications sont d'une importance primordiale pour la mue qui, sans elles, serait mécaniquement impossible. Nous nous bornerons ici à en indiquer les grandes lignes, après avoir rappelé la disposition générale du squelette interne. Pour fixer les idées, nous envisagerons l'espèce *Maïa squinado*, mais à quelques détails près, les phénomènes sont identiques chez tous les Brachyoures.

Les divers somites thoraciques sont, dans leurs parties latérales, séparés par des lames paires formant des cloisons incomplètes, s'étendant du plastron sternal aux parois pleurales. Chaque lame est formée par la réunion de deux apodèmes soudés par leurs bords internes : un endosternite issu du plancher sternal, et un endopleurite issu des parois pleurales. Les loges latérales ainsi délimitées sont elles-mêmes divisées en deux par une lame transversale résultant de la soudure des bords inférieurs des endopleurites consécutifs. Cette disposition est réalisée d'une manière typique à partir du quatrième somite thoracique. Il y a ainsi, en superposition de

(¹) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 157.

chaque côté d'un segment, une chambre musculaire sternale et une chambre musculaire pleurale. Une lame issue de la région postérieure du céphalothorax se recourbe en avant au-dessus du huitième somite, formant la selle turcique; elle se raccorde antérieurement aux angles supéro-internes des endosternites et inféro-internes des endopleurites. Ce raccord avec la selle turcique forme de chaque côté une sorte de clef de voûte qui assure une grande régidité à l'endosquelette des cinq derniers somites, sur lequel s'insèrent les muscles des pattes.

La résorption qui précède la mue fait disparaître entièrement les lames transversales qui réunissent entre eux les divers endopleurites ; ainsi est supprimé le double compartimentage de chaque série de loges segmentaires en chambres sternales et chambres pleurales. Dans chaque cloison intersegmentaire est résorbée la région où sont soudés l'endosternite et l'endopleurite ; chaque pièce de l'endosquelette est ainsi isolée des autres, reliée seulement à la partie du squelette externe dont elle représente une invagination. Enfin sont aussi résorbées les zones de soudure entre la selle turcique et les angles internes des endosternites et des endopleurites.

Les parties restantes de l'endosquelette présentent une grande diminution d'épaisseur, surtout marquée sur les bords libres qui sont presque entièrement décalcifiés.

Les muscles de chaque appendice sont insérés par moitié dans les chambres musculaires sternale et pleurale; on conçoit facilement que sans la disparition de la cloison qui sépare ces deux chambres, l'exuviation ne pourrait avoir lieu sans dilacération des appendices. La résorption de la partie moyenne des lames intersegmentaires est non moins indispensable : l'existence de parties squelettiques formant pilier continu entre le plancher sternal et les parois pleurales entraînerait obligatoirement la déchirure des tissus qui les entourent.

Il est singulier que ces phénomènes, d'une grande amplitude chez tous les Décapodes qui ont un endosquelette bien développé, aient échappé à la plupart des naturalistes qui ont étudié la mue. Le seul qui les ait aperçus, à notre connaissance, est Mocquard (1883); il a mis en évidence, dans les exuvies de Homard et de Langouste, la rupture des arceaux squelettiques qui chevauchent le système nerveux; la mue est ainsi possible sans dommage pour ce dernier.

Ces phénomènes de résorption commencent plusieurs jours avant l'exuviation; ils marquent l'individualité physiologique de la période qui précède la mue; la durée de cette phase préparatoire, variable selon les

espèces et pour une même espèce, suivant la taille de l'individu, est très difficile à déterminer avec précision : aucun changement morphologique externe ne vient, en effet, la manifester; seul, le comportement des animaux change : ils présentent alors une grande inertie et ne prennent aucune nourriture. Cette phase se termine avec la déhiscence de la carapace, début de l'exuviation proprement dite.

Des changements dans les constantes physico-chimiques du liquide cavitaire ne sauraient seuls rendre compte de ces phénomènes de résorption; leur localisation très nette exige à la fois l'intervention de différences de texture et de composition chimique dans les diverses parties de l'endosquelette et de différences dans le chimisme local des tissus adjacents; ces dernières sont peut-être en rapport avec une répartition spéciale des glandes tégumentaires.

PHYSIOLOGIE. — *Utilisation des sucres; vitamines* B *et équilibre alimentaire*. Note de Mme **Lucie Randoin** et M. **Fred Milhaud**, présentée par M. Alexandre Desgrez.

En 1933, L. Randoin et H. Simonnet (¹) ont insisté sur le fait que la grandeur du besoin en vitamines B augmente avec la quantité des sucres pénétrant dans l'économie; puis, en 1927, L. Randoin et R. Lecoq (²) ont prouvé qu'il importe aussi de tenir compte de la nature chimique du glucide ingéré. Enfin ces mêmes auteurs (³), en 1929, et R. Lecoq (⁴), en 1933, ont mis en évidence la nécessité de réaliser, en outre, lorsque le sucre alimentaire est du galactose ou du lactose, un certain équilibre entre les constituants de la ration.

Nous avons repris cette question de l'utilisation des sucres en tenant compte de cas fort simples que nous avons comparés, d'une part avec l'inanition, d'autre part avec des régimes complexes diversement équilibrés.

Nous avons soumis des Pigeons adultes de même poids à cinq sortes de régimes :

I. Inanition avec eau distillée.

II. *Sucre pur*, 100 pour 100.

III. *Sucre pur*, 90 pour 100 + substances de lest, 10.

(¹) *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 903; **178**, 1924, p. 963; **179**, 1924, p. 700 et 1219.

(²) *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 1347; **185**, 1927, p. 1068.

(³) *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 1188; *C. R, Soc. de Biol.*, **101**, 1929, p. 355.

(⁴) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 565; *Rev. de Pathol. comparée et d'Hyg. générale*, **33**, 1933, p. 1526 et 1537.

IV. *Sucre pur*, 66 pour 100 + protides, 16 + lipides, 4 + mélange de sels, 4 + substances de lest, 10.

V. *Sucre pur*, 33 pour 100 + protides, 26 + lipides, 26 + mélange de sels, 5 + substances de lest, 10.

Dans chaque cas, la moitié des sujets a reçu, en supplément, une forte dose de vitamines B : $0^{g},50$ d'extrait de levure. Nous avions, au total, 42 lots de Pigeons.

Cinq sucres purs ont été ainsi étudiés : 3 oses (hexoses) : *glucose*, *lévulose*, *galactose*; 2 diholosides : *saccharose*, *lactose*.

Les régimes sucrés (18^{g} par jour) ont été administrés par gavage. Le poids, la température et les symptômes ont été notés chaque jour.

Résultats obtenus. — Le tableau ci-après groupe toutes les données que nous avons obtenues relativement à la durée de la survie.

	Inanition avec eau distillée — Température du local : 19°. — Nombre de jours de survie.	Sucre pur : aliment exclusif — sans aliments de lest. — Nombre de jours de survie.	Sucre pur : aliment exclusif — avec aliments de lest. — Nombre de jours de survie.	66 pour 100 de sucre dans un régime artificiel équilibré (avec protides, lipides, sels, aliments de lest). — Nombre de jours de survie.	33 pour 100 de sucre dans un régime artificiel équilibré (avec protides, lipides, sels, aliments de lest). — Nombre de jours de survie.
				Glucose pur.	
Sans vitamines B ...	26–30	12–17	13–18	15–20	20–30
Avec vitamines B (1).	26–30	56–65	80–85	plus de 150	plus de 150
				Lévulose pur.	
Sans vitamines B ...	26–30	14–19	18–21	22–28	22–35
Avec vitamines B (1).	26–20	35–40	45–60	plus de 150 (2)	plus de 150
				Galactose pur.	
Sans vitamines B ...	26–30	4–5	4–5	10–15	40–55
Avec vitamines B (1).	26–30	4–5	4–5	10–15	40–55 (3)
				Saccharose pur.	
Sans vitamines B ...	26–30	13–19	16–20	18–25	20–30
Avec vitamines B (1).	26–30	58–68	80–90	plus de 150	plus de 150
				Lactose pur.	
Sans vitamines B ...	26–30	18–28	18–28	20–40	40–60
Avec vitamines B (1).	26–30	18–28	18–28	20–40	60–90 (4)

(1) $0^{g},50$ d'extrait de levure de bière par jour.

(2) Seulement avec $0^{g},50$ d'extrait de levure de bière par jour.

(3) 130-150 jours avec $0^{g},10$ d'extrait de levure de bière par jour.

(4) 150 jours avec $0^{g},07$ d'extrait de levure de bière par jour.

Conclusions. — I. La consommation exclusive d'un sucre pur détermine la mort plus rapidement que l'inanition, *quelle que soit la nature du sucre utilisé.* Le galactose est extraordinairement toxique.

II. Relativement à la question de l'utilisation des sucres dans ses rapports avec la constitution du régime alimentaire, on distingue clairement, à l'examen du tableau, deux catégories de sucres :

1° Des sucres (*galactose*, *lactose*) qui ne peuvent pas être utilisés lorsqu'ils sont introduits en trop grande quantité dans l'organisme, *l'addition de vitamines* B *à ces sucres ne produisant jamais la moindre amélioration.* Seul, le fait d' « équilibrer » la ration, par addition des autres principes nutritifs en proportions convenables, produit un effet nettement améliorant, même en l'absence de vitamines B. Sans vitamines B, et au faible taux de 33 pour 100 de sucre, c'est avec le galactose et le lactose qu'on obtient les survies les plus longues (voir le tableau).

L'utilisation de ces sucres dépend essentiellement d'un équilibre spécial, bien déterminé entre tous les constituants de la ration. Une dose de vitamines B supérieure à la dose optima est nettement défavorable.

2° Des sucres (*glucose*, *saccharose* et aussi *lévulose*) qui, introduits en grand excès dans l'organisme, peuvent être utilisés, *à condition d'être accompagnés d'une quantité suffisante de vitamines* B. En présence des substances de lest, l'action de ces vitamines est ici toujours augmentée. Le fait de compléter le régime, de l' « équilibrer », ne produit qu'une très faible amélioration ou une assez faible (*lévulose*) si les vitamines B continuent à manquer.

L'utilisation de ces sucres semble dépendre presque uniquement de la présence des vitamines B *en quantité suffisante dans la ration.* Un excès de vitamines B ne paraît pas nuisible (*glucose*, *saccharose*).

D'accord avec R. Lecoq, nous considérons le lévulose comme un cas intermédiaire entre le glucose et le galactose, beaucoup plus proche cependant du glucose que du galactose (voir le tableau).

MÉCANIQUE ANIMALE. — *Contribution à l'étude de la propulsion des Poissons.* Note de MM. **Antoine Magnan** et **Claude Magnan**, transmise par M. Arsène d'Arsonval.

Nous avons montré [1] qu'un Poisson projette avec sa nageoire caudale de l'eau de l'avant vers l'arrière. Nous avions pu déterminer aussi la forme et les dimensions de ce déplacement de liquide.

Nous avons cherché à en mesurer la vitesse. Nous nous sommes servis pour cela d'un montage à fil chaud que nous avions déjà utilisé pour l'étude du vol des Insectes [2]. Le dispositif expérimental établi consiste à employer un fil de platine de 1/200e de millimètre de diamètre chauffé par une batterie de 16 volts sous 300 milliampères. Ce fil qui est long de 1^{cm},5 et est soudé sur deux tiges métalliques, placées à l'extrémité d'une petite canne isolante, est plongé dans l'eau. Les déplacements du liquide déterminent par refroidissement des variations de résistance qui occasionnent elles-même une différence de potentiel variable aux bornes du fil. Cette différence de potentiel est amplifiée par un amplificateur à résistances à quatre étages. Les variations du courant anodique sont reçues dans un oscillographe Dubois.

Nous nous sommes arrêtés à ce dispositif à cause de la faible sensibilité du fil chaud dans l'eau, due en partie à la grande capacité calorifique de l'eau et à sa viscosité.

Nous avons étalonné ce dispositif en plongeant le fil chaud dans une masse liquide en rotation uniforme. Les vitesses mesurées et les déplacements correspondants du spot de l'oscillographe nous ont permis d'obtenir une courbe d'étalonnage qui est très correctement une droite dans les limites de 0 à 30 cm/sec.

Le fil chaud fut alors placé à l'arrière d'un petit poisson, un *Platis* rouge, à moins d'un centimètre de sa nageoire caudale. Les vitesses d'eau mesurées lors de battements de la nageoire caudale ont été trouvées variant de 5 cm/sec,, pour les allures lentes de l'animal, à 24 cm/sec. pour les allures de fuite, alors que, apeuré, il part en flèche sur de courtes distances. Le Platis rouge ayant servi aux expériences pesait 1^g,2 et mesurait 1^{cm},5 de long.

---

(1) A. Magnan et Cl. Magnan, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 937.

(2) A. Magnan et Cl. Magnan, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1369.

Par la méthode de mise en évidence des faibles indices au sein des liquides, nous avons pu déterminer le volume du liquide projeté. Connaissant la vitesse, nous avons ainsi calculé que pour une fréquence de 2 coups de queue à la seconde le débit est de 2,8 gr/sec.

Négligeant en première approximation la résistance à l'avancement du poisson que l'un de nous avait antérieurement mesurée et trouvée faible, nous avons cherché à calculer la vitesse initiale de l'animal en appliquant le théorème de la conservation des quantités de mouvement, calcul déjà employé par nous pour l'étude de la propulsion des Insectes ([1]).

Ceci était facile puisque nous connaissions le débit d'eau vers l'arrière, la vitesse de ce déplacement liquide et la masse de l'animal. Nous avons trouvé pour la vitesse V du poisson en employant la formule

$$V = \frac{mv}{M},$$

dans laquelle M est la masse du poisson, *m* le débit de l'eau vers l'arrière, *v* la vitesse de l'eau projetée;

$$V = \frac{2,8 \times 24}{1,2} = 56 \text{ cm/sec.}$$

Ceci représente la vitesse maximum de fuite de l'animal et n'est valable que pour des distances de l'ordre de 20^{cm} comme nous avons pu le constater. Nous avons d'ailleurs chronométré sur cette distance la vitesse réelle du *Platis*, qui a été trouvée égale à 54 cm/sec, c'est-à-dire voisine de celle calculée.

L'allure rapide du poisson correspondait à une chasse d'eau vers l'arrière dont la vitesse était de 14 cm/sec et à une vitesse de l'animal de 18 cm/sec.

Nous avons cherché, toujours en première approximation, à calculer la puissance que l'animal pouvait dépenser dans le cas de cette vitesse de 56 cm/sec maximum.

Le théorème des forces vives nous a permis de trouver une puissance P de $0,8 . 10^{-5}$ kgm/sec.

Si, suivant une méthode déjà employée pour les Insectes, nous la rapportons au kilogramme d'animal, nous obtenons :

$$P = 0,8 . 10^{-2} \text{ kgm/sec par kilogramme.}$$

([1]) A. Magnan, Cl. Magnan, A. Sainte-Laguë, *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1835.

CULTURE DE TISSUS. — *Essais biochimiques sur la transformation expérimentale* in vitro *des cellules en histiocytes*. Note de M. **J.-André Thomas**, présentée par M. Félix Mesnil.

L'histiocyte est une cellule définie résultant du passage à l'état actif d'une cellule, ou d'une partie (à la suite du mode spécial de division nommé meroamitose transformatrice) d'une cellule à l'état quiescent, dont elle conserve les caractères spécifiques fondamentaux. Ce passage représente un changement d'état du protoplasme, peut-être d'ordre thixotropique, pouvant se traduire par la libération de groupements sulfhydrilés liés à des substances insolubles. Ceux-ci proviendraient d'une dénaturation physiologique des protéines dont les complexes avec les lipides sont apparemment modifiés.

On a tenté, en partant de cette interprétation générale, de préciser et de reproduire d'une façon satisfaisante le mécanisme de la transformation en histiocytes de cellules du Poulet cultivées en dehors de l'organisme. Les conditions de pureté histologique des cultures employées et l'authenticité des histiocytes néoformés ont été établies antérieurement [1].

Des recherches préliminaires ont permis de provoquer le passage à l'état d'histiocyte des fibrocytes issus du cœur. Mais elles ont montré aussi, d'une part, que les fibrocytes constituent un matériel irrégulier pour ces investigations et, d'autre part, que la libération de radicaux — SH protéidiques par le protoplasme n'est qu'un aspect concomitant du phénomène. On pouvait invoquer aussi bien des réactions touchant les lipides.

Les cultures épithéliales pures d'entoblaste vitellin en flacon *Carrel*, donnent près de 3 pour 100 de transformations spontanées en histiocytes. Elles représentent un matériel très favorable à cause de la présence du vitellus dans les cellules et de la netteté des transformations provoquées sans autre variation, en l'absence de tout produit pouvant contenir des cellules, par certaines substances chimiques pures ($0^{cm^3},5$) à une dilution optima. Il a été nécessaire de traiter 642 cultures pures en flacon *Carrel*, chaque expérience durant 14 jours.

(1) *Arch. f. experim. Zellforsch.*, 15, 1934, p. 131-148; *Comptes rendus Soc. Biol.*, **117**, 1934, p. 758-760; *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 886-888; 200, 1935, p. 1140-1141 et 1360-1362; 201, 1935, p. 988-990; *Comptes rendus Assoc. Anatom.*, 1935, 30e réunion (sous presse).

On a été conduit, après avoir éliminé plusieurs actions possibles, à étudier les produits de l'hydrolyse des lécithines. Le chlorure de choline et le bromure de neurine, à la concentration de M/500 et M/800, ont une activité comparable. Ils provoquent respectivement la transformation en histiocytes dans 53 et 50 pour 100 des cultures. A des dilutions plus fortes, les esters de la choline sont moins actifs que celle-ci (chlorure de carbaminoyl-choline, 30 pour 100 à M/1500 et M/2000; d'acéthylcholine, 25 pour 100 de M/830 à M/1660). Enfin, des dérivés de la choline comme les chlorhydrates de bétaïne (M/500 et M/800) et de triméthylamine (M/800), ne donnent que 18 pour 100 de résultats.

Or le groupement chimique ammonium quaternaire est commun à cette série. Des corps n'agissant que par ce groupement doivent être actifs. Ils le sont en effet : chlorure de tétraméthylammonium (M/500 et M/800), 44 pour 100; de triméthyléthylammonium (M/800 et M/1000), 59 pour 100. L'activité des ammoniums quaternaires utilisés semble dépendre de la structure de leur chaîne latérale, au moins dans les cas où les concentrations peuvent être comparées.

Tableau de l'activité de corps à groupement ammonium quaternaire indiqué à gauche sur la transformation en histiocytes des cultures épithéliales pures d'entoblaste vitellin en flacon Carrel (*la neurine a été employée à l'état de bromure*).

Groupement ammonium.	Corps purs employés.	Nombre de cultures traitées.	Nombre de cultures transformées en histiocytes.	Pour 100 des trans-formations
CH^3 — CH^3 —N— (Cl, CH^3)	$—CH^2—CH^2OH$ (— choline)	26	14	53
	$—CH^2—CH^2—O—C(NH^2)=O$ (— carbaminoyl-choline)	23	7	30
	$—CH^2—CH^2—CO^2CH^3$ (— acétyl-choline)	28	7	25
	$—CH^2—CO^2H$ (— bétaïne)	11	2	18
	—H (— triméthyl-amine)	16	3	18
	$—CH=CH^2$ (— neurine)	16	8	50
	$—CH^2—CH^3$ (— triméthyléthyl-ammonium)	22	13	59
	$—CH^3$ (— tétraméthyl-ammonium)	34	15	44

L'hydrolyse des lécithines, chez une cellule qui peut du reste digérer son vitellus, aboutit probablement à la libération dans le cytoplasme d'ammonium quaternaires. Ceux-ci, en raison des autres substances existant à ce moment dans les cultures, contribuent à déclancher, chez certaines cellules vitellines, le changement d'état du protoplasme (sorte de rajeunissement cellulaire) qui aboutit à la transformation en histiocytes. L'action

de la soude (32 pour 100), de la potasse (12 pour 100) (employées à M/100 dans certaines conditions), peut-être de l'oléate de sodium (20 pour 100 à M/400 et M/500), de la lysocithine ajoutée (33 pour 100 à la dose de 25 et 50$^{\gamma}$) ou formée dans les cultures ou dans les extraits de vitellus par le venin de Cobra et secondairement hydrolysée, enfin l'action des liquides provenant des cultures traitées et non transformées (soude et potasse, 53 pour 100) peuvent s'expliquer ainsi. Cette aptitude à la transformation en histiocytes n'est surtout dévolue à la cellule vitelline que lorsqu'elle est, au cours de son évolution *in vitro*, à l'état épithélial.

Si l'action des ammoniums quaternaires se vérifiait sur des cellules dans l'organisme, il serait probable que la libération de telles substances dans le milieu intérieur par les glandes surrénales, les terminaisons des nerfs ou même localement, à la suite d'une hydrolyse éventuelle des lécithines, pourrait, dans certaines conditions, avoir une action cytogénétique (transformation, évolution et multiplication de cellules). Certaines réactions cellulaires dépendraient peut-être alors en partie de mécanismes neurochimiques.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Dosage spectrographique du phénol* (C^6H^5OH) *ajouté à l'urine*. Note de M. G. **Barac**, présentée par M. Jean Perrin.

La méthode spectrographique ultraviolette nous avait permis de doser avec précision le phénol ordinaire en solution aqueuse pure, dans le plasma, l'ultrafiltrat de plasma, le sang total et les tissus.

Nous ajoutons aujourd'hui l'urine, celle de l'Homme et du Chien.

20$^{cm^3}$ d'urine sont additionnés d'un petit volume, variant de 0,5 à 2$^{cm^3}$, d'une solution aqueuse de phénol, dont le titre exact a été déterminé iodométriquement.

On ajoute ensuite 5$^{cm^3}$ d'une solution aqueuse saturée d'acétate de plomb neutre et 3$^{cm^3}$ de soude décinormale. Après filtration, on ajoute à une partie aliquote de filtrat un volume égal d'une solution aqueuse saturée de phosphate bisodique. Après nouvelle filtration, on acidifie le filtrat par de l'acide chlorhydrique concentré. Un volume déterminé de ce filtrat est ensuite extrait trois fois à l'éther. Celui-ci est décanté, complété à 50$^{cm^3}$, puis séché sur filtre et spectrographié au grand spectrographe en quartz de Jobin et Yvon (propriété du Fonds national de la Recherche scientifique belge) selon la méthode de V. Henri. Voici quelques résultats :

Phénol ajouté en milligramme pour 1000......	1,70	1,10	0,85	0,44
Phénol retrouvé en milligramme pour 1000....	1,60	1,10	0,80	0,45

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les radiations émises par la cholestérine irradiée par le soleil et les rayons ultraviolets.* Note [1] de MM. **Angel H. Roffo** et **A. E. Roffo** jr, présentée par M. Louis Lapicque.

Nous avons antérieurement étudié le phénomène de la photo-activité que la cholestérine développe, quand on l'irradie avec des rayons ultraviolets du soleil, ou de la lampe de quartz à vapeurs de mercure. Nous avons pu observer le dégagement d'une émanation qui influençait à distance une plaque photographique. Cependant il fallait élucider si, outre cette émanation, la cholestérine ainsi irradiée émettait aussi une radiation. Il s'agit d'un phénomène auquel nous attribuons une grande importance, du moment que ce fait signale qu'une substance chimique, organique, *peut absorber des radiations et en émettre d'autres*, d'une longueur d'onde proche, comme nous le verrons ci-après.

En partant du concept théorique que cette radiation devrait être ultraviolette, nous avons renfermé hermétiquement la cholestérine irradiée dans des récipients, perméables aux radiations lumineuses et ultraviolettes, placés sur une plaque photographique. A cet effet nous avons pris des tubes en verre et en quartz, en y mettant la cholestérine irradiée par le soleil pendant 4 jours, et par les rayons ultraviolets émis par une lampe de quartz à vapeurs de mercure, pendant 72 heures. On met le tout dans l'étuve à 38°. Les contrôles de cette expérience ont été faits avec de la cholestérine non irradiée, introduite dans des tubes en verre et en quartz. Après 72 heures, on observe que la plaque a été influencée par le tube en quartz, contenant la cholestérine irradiée et non par celle contenue dans le tube en verre.

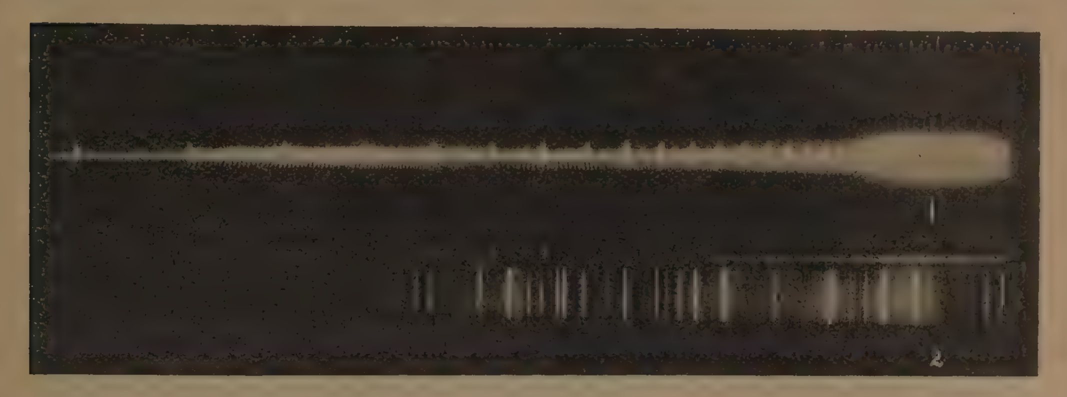
Nous avons employé aussi une substance qui, comme le cellophane, est perméable aux rayons ultraviolets, d'après les spectrogrammes que nous avons obtenus avec diverses épaisseurs de cette substance. Nous avons mis la cholestérine irradiée par le soleil et les rayons ultraviolets dans des récipients en cellophane, et dans un autre récipient, à titre de contrôle, la cholestérine non irradiée et placée tout contre la plaque à 38° de température. La plaque photographique est influencée par les récipients contenant

---

(1) Séance du 28 octobre 1935.

la cholestérine irradiée et non pas par celui contenant la cholestérine sans irradiation.

Pour déterminer la longueur d'onde nous avons employé le spectrographe



Spectrographie de la cholestérine irradiée (1), et de la source de radiations (2).

avec optique de quartz, en plaçant la cholestérine, bien pressée, devant la fissure du collimateur. Après une exposition de 72 heures, la plaque photographique du spectrographe enregistre l'existence de deux rayons de longueurs d'onde 3533 et 3572 Å. L'intensité de ces rayons augmente avec le temps d'exposition.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une 2'.6'-dioxy-4'-méthoxy-β-phénylpropiophénone, retirée de l'essence de* Populus balsamifera *L.* Note [1] de MM. **Albert Goris** et **Henri Canal**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons isolé de l'essence de bourgeons de Peuplier baumier un corps nouveau $C^{16}H^{16}O^{4}$, pour lequel nous proposons une formule de constitution.

L'essence concrète, odorante vert sombre, obtenue par épuisement à l'éther des bourgeons frais de *Populus balsamifera* L. renferme des acides libres, des acides phénols, des esters cinnamyl et phényléthylcinnamiques, dont l'étude sera publiée ultérieurement.

Après élimination de ces corps, l'essence encore odorante forme un liquide visqueux, jaune brun, partiellement soluble dans le benzène froid.

---

(1) Séance du 9 décembre 1935.

La partie peu soluble dans ce solvant, et qui forme seule l'objet de cette Note, constitue après recristallisation dans l'alcool à 30° de fines aiguilles anhydres jaune pâle f. = 168°, solubles dans l'éther, l'alcool, l'alcool méthylique, l'acétone, le chloroforme, peu solubles dans l'eau, donnant une solution jaune dans l'acide sulfurique concentré, ou la soude diluée. En solution méthylique, elle donne avec le perchlorure de fer dilué une coloration rouge violacée qui disparaît par addition de carbonate neutre de sodium.

L'analyse de ce corps $C^{16}H^{16}O^4$ basée sur l'analyse élémentaire, sur la détermination du poids moléculaire dans le camphre et sur le dosage des hydrogènes actifs [1] montre la présence d'un groupement. OCH^3, de deux fonctions phénoliques libres, et l'absence de fonctions acide, alcool, aldéhyde ou cétone, décelables par les réactifs classiques.

Très résistant à la saponification alcaline, il est scindé par une ébullition de 3 heures avec de l'acide chlorhydrique concentré, en une molécule d'acide hydrocinnamique (F. = 49°) et une molécule de monométhoxyphloroglucinol (F. = 78°). La déméthylation par l'acide iodhydrique bouillant provoque la formation équimoléculaire d'iodure de méthyle, d'acide hydrocinnamique et de phloroglucinol.

Par sa composition, il se rapproche des flavones que Piccard [2] retira des bourgeons de divers Peupliers : le *chrysol* ou 5,7 dioxyflavone $C^{15}H^{10}O^4$ (F. = 275°) et surtout de son éther méthylique le *tectochrysol* $C^{16}H^{12}O^4$ (F. = 163°) ou 5-oxy-7-méthoxyflavone.

La résistance à la saponification du composé retiré du baumier et du tectochrysol pouvait faire croire à l'identité des deux corps mais des différences sensibles entre leur point de fusion les séparent.

Les différences les plus nettes sont mises en évidence :

1° Par le dosage des groupements oxydriles.

Zerewitinoff [3] a démontré la présence dans le chrysol naturel de deux oxydriles libres : un seul subsiste dans son dérivé méthoxylé le tectochrysol; or notre composé renferme deux oxydriles libres.

2° Par l'action de l'acide iodhydrique bouillant.

Le chrysol synthétique a été obtenu par Kostanecki et Tambor [4] par action de l'acide iodhydrique bouillant (ébullition durant plusieurs

---

(1) Les résultats analytiques détaillés seront publiés dans un autre Recueil.

(2) PICCARD, *Ber. chem. Gesell.*, 6, 1873, p. 884-1160; 7, 1874, p. 1485; 10, 1877, p. 176.

(3) ZEREWITINOFF, *Ber. chem. Gesell.*, 41, 1908, p. 2233.

(4) KOSTANECKI et J. TAMBOR, *Ber. chem. Gesell.*, 32, 1899, p. 2448.

heures) sur la triméthoxy 3-5-7 benzoylacétophénone. La dicétone obtenue, donne, par fermeture de la chaîne avec perte de 3^{mol} d'iodure de méthyle, la 5-7 dioxyflavone ou chrysol, qui par méthylation ménagée par l'iodure de méthyle et la potasse alcoolique conduit au tectochrysol $C^{16}H^{12}O^{4}$.

Le corps extrait par nous du *Populus Balsamifera* L. se scinde sous l'action de ce réactif, pendant la durée d'un dosage, selon Zeisel, en acide β-phénylpropionique et phloroglucinol. Ce ne peut être un ester β-phénylpropionique du métoxyphloroglucinol. La formule $C^6H^5CH^2CH^2COOC^6H^5$ expliquerait facilement la décomposition par l'acide iodhydrique mais non pas la grande résistance à la saponification par les alcalis.

Il ne peut davantage être rapproché du tectochrysol qui n'est pas saponifiable, mais qui résiste à l'action de l'acide iodhydrique bouillant ainsi que l'ont démontré les travaux de Kostanecki.

Nous avons été conduits à adopter la formule dihydrochalconique suivante pour ce nouveau principe immédiat :

```
                 CH                          CH   CH
CH³O—C 4'  5'  6' C—OH   CH²——C<        >CH
     HC 3'  2'  1' C          CH²        CH   CH
           C—OH     CO
```

Ce corps n'ayant pas été signalé dans la littérature chimique, nous nous proposons de confirmer sa formule et de le reproduire synthétiquement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence de combinaisons de l'hydroxylamine dans les feuilles fraîches des végétaux supérieurs.* Note de MM. **Maurice Lemoigne**, **Pierre Monguillon** et **Robert Desveaux**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons signalé la formation de l'hydroxylamine dans les pulpes de feuilles vertes autolysées en présence de fluorure de sodium [1].

Ce phénomène pourrait être simplement une réduction *post mortem*, des nitrates en nitrites et des nitrites en hydroxylamine. En fait, des quantités importantes de nitrites sont formées. Si ce processus était exclusif, son intérêt serait limité, car son rôle biologique normal resterait hypothétique.

Mais l'hydroxylamine pourrait aussi préexister dans les feuilles fraîches à l'état de combinaisons, que l'autolyse décomposerait en libérant l'hydroxylamine. Dans ce cas, il faudrait envisager le rôle possible de ces

---

(1) *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1067.

combinaisons dans le métabolisme normal de l'azote chez les végétaux supérieurs.

Nous avons étudié ce problème, et ce sont les premiers résultats obtenus qui font l'objet de cette Note.

Dans une série d'essais, nous avons recherché l'hydroxylamine dans des jus de feuilles fraîches, avec ou sans hydrolyse chlorhydrique. Les détails de la technique seront exposés dans un Mémoire ultérieur. Nous avons examiné un grand nombre d'échantillons de feuilles de betterave à sucre, d'épinard, de carotte, de poireau, de tétragone et surtout de paturin.

Avant l'hydrolyse chlorhydrique nous n'avons trouvé l'hydroxylamine qu'exceptionnellement.

Au contraire, après l'hydrolyse chlorhydrique, nous avons pu presque toujours la caractériser.

Mais, d'autre part, nous avons constaté, alors que notre technique était bien au point, que dans certains cas, des feuilles fraîches qui, par hydrolyse chlorhydrique, ne donnent pas d'hydroxylamine, en donnent après autolyse.

Donc les deux hypothèses envisagées ci-dessus ne sont pas incompatibles. Parfois l'hydroxylamine se forme exclusivement par réduction des nitrites au cours de l'autolyse, mais le plus souvent, elle se forme également par hydrolyse de ses combinaisons préexistantes dans les feuilles fraîches.

Dans une autre série d'essais, nous avons effectué, à la pression ordinaire, la distillation du jus de feuilles fraîches. Les distillats après destruction éventuelle des nitrites par l'urée et l'acide chlorhydrique à froid, ont été hydrolysés et nous y avons recherché l'hydroxylamine.

Dans ces liquides parfaitement limpides, la réaction de Blom que nous employons est d'une grande netteté et nous avons même pu effectuer des dosages. Nous citerons, comme exemple des résultats obtenus, les chiffres suivants relatifs à la distillation de 2^{l} du jus de paturin (*Poa pratensis*) :

Numéro des fractions.	Volume des fractions.	Hydroxylamine en milligrammes par litre de liquide.	Hydroxylamine en milligrammes par fraction.
	cm³		
1	100	2	0,2
2	100	1,5	0,15
3	100	1	0,1
4	250	0,1	0,2
5	500	traces	0

soit au total $0^{mg},47$ pour 2^{l} de jus.

Dans ce cas, le résidu ne contenait plus d'hydroxylamine. Dans d'autres essais avec la même espèce, nous avons trouvé des combinaisons fixes à côté de combinaisons volatiles. Enfin, tous les jus analysés frais ont été autolysés et ont alors donné des quantités supérieures d'hydroxylamine, de l'ordre de 1 à 2^{mg} par litre.

Des distillations dans le vide nous ont donné des résultats analogues. Tous ces faits concordent pour prouver que si une grande partie de l'hydroxylamine formée par autolyse des pulpes des feuilles vertes provient de la réduction *post mortem* des nitrates, une partie non négligeable dérive de la décomposition de combinaisons fixes ou volatiles de l'hydroxylamine qui préexistent dans les feuilles fraîches. Ces combinaisons sont très vraisemblablement des oximes.

Conclusion. — L'existence dans les feuilles vertes de combinaisons diverses de l'hydroxylamine, permet de penser que ce produit joue un rôle dans le métabolisme de l'azote chez les végétaux supérieurs.

SÉROLOGIE. — *Contribution à l'étude de la propriété dispersante du sérum sanguin en relation avec son pouvoir alexique.* Note de M. **Maurice Doladilhe**, présentée par M. Félix Mesnil.

Nous avons montré [1] que les sérums sanguins peuvent exercer une action dispersante sur les granules de certains hydrosols colloïdaux (gommes, résines, extrait d'organes) et que cette propriété n'est pas détruite par le chauffage. Nous avons montré aussi que le pouvoir alexique d'un sérum frais est conditionné, partiellement tout au moins, par ce pouvoir disperseur, et présente, vis-à-vis de lui, le phénomène de zone.

On sait d'autre part que certaines substances (venin de cobra, kaolin, inuline, acides, bases) peuvent exercer une influence dépressive et même destructrice sur le pouvoir alexique d'un sérum sanguin. On sait aussi que l'addition, aux mélanges ainsi constitués, de sérum chauffé suffit pour provoquer l'augmentation ou la réapparition du pouvoir alexique. On interprète ces résultats en supposant que ces substances exercent leur action dépressive uniquement sur un principe alexique qu'on nomme le troisième chaînon, qui serait thermostable, et qui, de ce fait, se maintiendrait intact dans le sérum chauffé.

---

[1] *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1189.

Dans le but d'étudier cette fixation particulière de l'alexine, nous avons procédé, avec les sérums les plus divers (homme, cobaye, porc, taureau), à des expériences dont voici les résultats essentiels

Une quelconque des substances précitées est additionnée, en concentrations croissantes c, à des volumes égaux d'un sérum frais dont on a titré au préalable le pouvoir alexique.

La mesure du pouvoir alexique des mélanges ainsi constitués montre, dans chaque cas, que ce dernier diminue de plus en plus à mesure que croît la concentration c de la substance ajoutée au sérum, puis s'annule à partir du moment où cette concentration atteint, en croissant, une valeur C différente, naturellement, pour chaque substance inactivante.

On procède d'autre part, pour chacun des mélanges, à la mesure de son pouvoir disperseur vis-à-vis d'un hydrosol colloïdal. Cette mesure est effectuée en évaluant, par exemple, toutes autres choses égales, la diminution d'opacité présentée, en une heure, à 37°, par les mélanges sérum-colloïde. Or, dans chaque cas, on constate que ce pouvoir disperseur diminue de plus en plus à mesure que croît la concentration c de la substance introduite et s'annule très sensiblement à partir du moment où cette concentration atteint, en croissant, la valeur C pour laquelle, justement, la propriété alexique est réduite à zéro.

L'addition de sérum chauffé à ces mélanges, moins actifs ou inactivés, et, corrélativement, moins disperseurs ou dépourvus d'action dispersante, provoque l'augmentation ou la réapparition de leur pouvoir disperseur en même temps qu'elle provoque l'augmentation ou la réapparition de leur pouvoir alexique.

Dans le cas particulier où la fixation de l'alexine est effectuée par une base (ammoniaque, soude, potasse), la décroissance du pouvoir alexique est accompagnée, non pas d'une diminution du pouvoir disperseur, mais au contraire d'une *augmentation*.

Or l'addition de sérum chauffé qui réactive le mélange provoque dans ce cas la *diminution* du pouvoir disperseur et cette influence dépressive est d'autant plus nette qu'est plus élevée l'intensité de la réactivation.

L'influence dépressive exercée sur le pouvoir alexique d'un sérum sanguin, par l'une quelconque de ces substances, se traduit donc par une diminution ou bien par une augmentation de son pouvoir disperseur, tandis que l'action réactivante du sérum chauffé se traduit au contraire par une augmentation ou bien par une diminution de ce pouvoir disperseur.

En sorte que l'intensité avec laquelle s'exerce la propriété thermostable de l'alexine est étroitement liée au pouvoir disperseur du sérum et présente, vis-à-vis de ce dernier, le phénomène de zone.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Essais d'immunisation avec le* virus murin I *de Tunis, introduit par la voie nasale.* Note de Mme **Hélène Sparrow**, présentée par M. Félix Mesnil.

La porte d'entrée du virus typhique dans l'organisme des animaux d'expériences a une influence certaine sur le caractère de la maladie.

Il résulte de nos expériences antérieures [1] que le virus historique, déposé sur la muqueuse nasale, détermine, d'une façon constante l'infection du cobaye, tandis que la voie conjonctivale ne donne que des résultats inconstants.

Avec Ch. Nicolle [2] nous avons présenté les résultats de *l'instillation* dans les yeux du virus murin I de Tunis. Nous présentons ici quelques essais d'immunisation par voie nasale avec le même virus murin I dont nous rappellerons, tout d'abord, ces particularités : l'injection sous-cutanée ou intrapéritonéale du virus murin I est régulièrement virulente pour les rats, peu virulente pour les cobayes et ne provoque, chez le singe, qu'une infection inapparente.

Expériences. — Nous avons procédé, dans nos expériences, à l'instillation d'une suspension du cerveau d'un rat de passage du virus murin I : deux ou trois gouttes dans chaque narine; opération répétée 3 à 4 fois à une demi-heure d'intervalle.

Singes inoculés par voie nasale :

Mac. cynomolgus. — L'instillation n'a été suivie d'aucune réaction fébrile. Le Weil-Felix est resté négatif. Éprouvé deux mois après, par voie sous-cutanée, avec le virus historique, ce singe s'est montré réfractaire. Weil-Felix négatif.

Papion. — L'instillation n'a été suivie d'aucune réaction fébrile. Le Weil-Felix positif à 40, au commencement de l'expérience, est monté à 160 le 17e jour et à 640 le 21e.

---

(1) H. Sparrow et Ugo Lumbroso, *Archives de l'Institut Pasteur de Tunis*, 18, 1929, p. 1.

(2) *Archives de l'Institut Pasteur de Tunis*, **24**, 1935, p. 461 et *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 876 et 1702.

Éprouvé un mois plus tard, par voie sous-cutanée, avec le virus historique, il se montre réfractaire. Son Weil-Felix baisse.

Cobayes et rats inoculés par voie nasale :

Deux cobayes, traités de même façon, n'ont présenté aucune réaction fébrile. Éprouvés un mois plus tard, par voie péritonéale, avec le virus historique, ils se sont montrés réfractaires.

Sur *quatre rats blancs*, traités de même manière, trois n'ont présenté aucune réaction fébrile. Un seul rat a fait un typhus net avec fièvre et Weil-Felix positif à 320.

Éprouvés un mois plus tard, par injection intrapéritonéale du virus murin, ces quatre rats se sont montrés réfractaires.

RÉSUMÉ. — *L'instillation répétée du virus murin I, par voie nasale*, à deux singes, deux cobayes et quatre rats n'a été suivie d'aucune réaction fébrile, sauf chez un rat qui a fait un typhus net. Tous ces animaux se sont montrés *vaccinés* vis-à-vis de l'épreuve sévère qu'ils ont subie par voie sous-cutanée ou péritonéale avec le virus historique (singes et cobayes) ou le virus murin (rats).

EXPÉRIENCE SUR L'HOMME. — *Première instillation.* — Une goutte de la suspension a été instillée dans chaque narine. Pas de fièvre; le Weil-Felix oscille entre 80 et 160.

Deuxième instillation. — Dix-huit jours après la première, 3 gouttes de la même suspension ont été instillées dans chaque narine.

Fièvre. — Après 10 jours d'incubation, le sujet fait une fièvre de 12 jours. La température, oscillant entre 38-39°, atteint 39°,6 les 8e et 9e jours au soir et se termine par une baisse en lysis le 11-12e jour.

Exanthème. — Le 7e jour de la fièvre apparaît un très léger exanthème, quelques rares taches sur la poitrine, le ventre et la paume des mains.

Weil-Felix; convalescence. — Le Weil-Felix, à 80 le 2e jour de la fièvre, s'élève à 1200 le 7e jour et atteint 25000 le lendemain de la défervescence. Ce jour-là, le malade a pu se lever. Le 4e jour, il reprenait ses occupations.

Remarque importante. — Le 9e jour après la deuxième instillation, le sujet a subi accidentellement un très fort refroidissement qui a déclanché une forte angine. Les symptômes de l'angine prédominaient de telle façon que le typhus ne put être affirmé que le 7e jour, par le Weil-Felix et à l'apparition de l'exanthème.

Recherche du virus dans le sang. — Le sang du malade ne s'est pas montré virulent pour les animaux (rats et cobayes), ni au début de la maladie ni à l'apparition de l'exanthème. Les poux, nourris sur le malade les 8e, 9e et 10e jours de la maladie, ne se sont pas infectés.

CONCLUSIONS. — Comme nous l'avaient fait prévoir nos expériences antérieures avec le virus historique, *le virus murin* I *de Tunis, répandu sur les muqueuses nasales, pénètre dans l'organisme et s'y développe.*

Mais, alors que le virus historique donne toujours une maladie nette au

cobaye, *les instillations de virus murin* I *ne rendent visiblement malades que par exception les animaux des espèces sensibles.*

En général, ce virus inoculé par voie nasale ne leur donne qu'une *maladie inapparente* qui immunise contre une épreuve sévère avec le virus historique (cobaye) ou murin (rat).

L'unique essai, pratiqué sur l'homme dans des conditions défavorables, ne permet pas de condamner la méthode. Il prouve, une fois de plus, combien *l'homme est plus sensible que tous les animaux aux quantités minimes de virus typhique vivant, quelle que soit son origine.*

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Identité de l'anaplasmose bovine française et algérienne.* Note de MM. **Jean Cuillé**, **Paul-Louis Chelle** et **Francis Berlureau**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

Nous avons signalé [1] l'existence, dans la région toulousaine, d'un foyer d'anaplasmose bovine.

Il nous a paru intéressant de rechercher si ce protozoaire, dont les caractères morphologiques et l'action pathogène sont identiques à ceux d'*Anaplasma marginale*, rencontré dans divers pays et notamment en Afrique du Nord, confère aux animaux guéris un état de prémunition vis-à-vis de ce dernier parasite.

Dans ce but, deux bovins guéris depuis peu de l'anaplasmose française sont inoculés dans la veine, l'un avec 60^{cm^3}, l'autre avec 90^{cm^3} de sang défibriné, provenant d'un bovin algérien atteint d'anaplasmose.

Dans les mois qui ont suivi l'inoculation, la température est restée à peu près constante et toujours inférieure à 39°,5. Les parasites, déjà très rares avant l'inoculation, n'ont pas sensiblement augmenté. Les taux des globules rouges enfin est resté sensiblement le même, variant entre 6 et 7 millions par millimètre cube.

Les bovins guéris de l'anaplasmose française ont donc été prémunis vis-à-vis du virus algérien. Les deux parasites sont identiques : il s'agit bien, dans les deux cas, d'*Anaplasma marginale*.

La séance est levée à $16^h 5^m$.

A. Lx.

---

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1994.

ERRATA.

(Séance du 2 décembre 1935.)

Note de M. *Henri Douvillé*, Notice sur Henry Fairfield Osborn :

Page 1074, ligne 6, *au lieu de* Morsh, *lire* Marsh.

Page 1075, ligne 1, *au lieu de* l'acquisition du caractère, *lire* l'acquisition des caractères; ligne 4, *au lieu de* objet des recherches, *lire* objet de ses recherches.

Page 1076, ligne 11, *au lieu de* habitants, *lire* habitudes.

(Séance du 9 décembre 1935.)

Note de M. *Henri Triché*, Contribution à l'étude de la structure des alliages au moyen de la spectrographie :

Page 1180, lignes 4, 13, 28, et page 1181, ligne 7, *au lieu de* HF, *lire* haute fréquence.

Note de M. *Émile Michel-Durand*, Sur le métabolisme du phosphore dans les feuilles de quelques plantes à feuillage persistant au cours du jaunissement :

Page 1216, ligne 5 en remontant, *après* 0,002 pour 100, *ajouter* dans les feuilles d'Aucuba.

Page 1217, ligne 9, *au lieu de* depuis l'évacuation, *lire* dans l'évacuation; ligne 14, *après* leur chute, *lire* ce fait confère....

(Séance du 16 décembre 1935.)

Fondation Mme Victor Noury :

Page 1295, ligne 9, *au lieu de* FERDINAND ANGEL, *lire* FERNAND ANGEL.